

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**Sección de Químicas. inéditas**



**TESIS DOCTORAL**

## **Energía libre de Gibbs de exceso en sistemas binarios**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR  
PRESENTADA POR

**Carmen Sáez Díaz**

**Madrid, 2015**

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

---

FACULTAD DE CIENCIAS — SECCION DE QUIMICAS

---



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



5324471947

T 1  
544  
SAE

# ENERGIA LIBRE DE GIBBS DE EXCESO EN SISTEMAS BINARIOS

---

b14432708

l3606564x

TESIS

para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas

por

CARMEN SAEZ DIAZ

Departamento de Química - Física

Madrid, Diciembre 1973

Este trabajo ha sido realizado en el Departamento de Química Física de la Facultad de Ciencias de la Universidad Complutense de Madrid, bajo la dirección del Prof. Dr. D. Mateo Díaz Peña, Catedrático de Química Física a quien quiero expresar mi agradecimiento.

Deseo manifestar, asimismo, mi agradecimiento al Prof. Dr. D. Jesús Morcillo Rubio, Catedrático de Estructura Molecular y Espectroscopía de esta Facultad, por haber aceptado la presentación de esta tesis.

Quiero igualmente agradecer la concesión de una beca del Plan de Formación del Personal Investigador por el Ministerio de Educación y Ciencia para la realización del presente trabajo.

## INDICE

## Página

CAPITULO I.- INTRODUCCION .....	1
CAPITULO II.- TECNICA EXPERIMENTAL .....	2
2.1.- Descripción del aparato .....	3
2.1.1.- Sistema general de vacío .....	3
2.1.2.- Ebulómetro .....	5
2.1.3.- Sistema manométrico .....	8
2.2.- Corrección de presiones a valores "standard"	8
2.3.- Medida de la temperatura .....	13
2.3.1.- Calibrado del termopar .....	13
2.4.- Toma de muestras .....	15
2.4.1.- Análisis de las fases líquida y va por .....	19
2.4.2.- Calibrado de picnómetros .....	21
2.4.3.- Medida de los índices de refracción	26
2.5.- Método operatorio .....	28
2.5.1.- Manejo del aparato .....	28
2.5.2.- Preparación de mezclas de composi- ción conocida .....	30
CAPITULO III.- SUSTANCIAS PURAS .....	34
3.1.- Métodos de purificación .....	34
3.2.- Constantes físicas .....	35
3.2.1.- Densidad e índice de refracción ..	35
3.2.2.- Presiones de vapor .....	35
3.2.2.1.- Tolueno .....	37
3.2.2.2.- n-Hexano .....	37
3.2.2.3.- n-Heptano .....	38
3.2.2.4.- o-Xileno .....	39

	<u>Página</u>
3.2.2.5.- m-Xileno .....	39
3.2.3.- Volumen molar .....	40
3.2.4.- Segundo coeficiente del virial, B <sub>11</sub> .....	41
3.2.5.- Segundo coeficiente del virial de interacción, B <sub>12</sub> .....	47
CAPITULO IV.- MEDIDAS EXPERIMENTALES .....	49
4.1.- Funciones de mezcla y de exceso .....	49
4.2.- Índice de refracción de exceso, n <sup>E</sup> .....	52
4.3.- Volumen de exceso, v <sup>E</sup> .....	52
4.4.- Función de Gibbs de exceso, G <sup>E</sup> .....	53
4.5.- Consistencia termodinámica de datos .....	58
4.5.1.- Método gráfico .....	59
4.5.2.- Método analítico .....	61
4.6.- Resultados experimentales del sistema Cl- clohexano (1)+Benceno (2). 70°C .....	64
4.6.1.- Mezclas de composición conocida ..	65
4.6.2.- Presiones de vapor .....	67
4.6.3.- Función de Gibbs de exceso .....	67
4.6.4.- Consistencia termodinámica de da- tos .....	68
4.6.4.1.- Método gráfico .....	68
4.6.4.2.- Método analítico .....	70
4.7.- Errores .....	87
4.7.1.- Composición .....	87
4.7.2.- Temperatura .....	91
4.7.3.- Presión .....	91
4.7.4.- Volúmenes molares .....	93
4.7.5.- Segundo coeficiente del virial ...	93
4.7.6.- Potenciales químicos de exceso, μ <sub>1</sub> <sup>E</sup> y μ <sub>2</sub> <sup>E</sup> .....	94

4.8.- Resultados experimentales del sistema	
Benceno (1)+n-Hexano (2). 60°C .....	98
4.9.- Tolueno (1)+n-Heptano (2). 75°C .....	108
4.10.- Tolueno (1)+Ciclohexano (2). 75°C .....	118
4.11.- m-Xileno (1)+Ciclohexano (2). 75°C .....	128
4.12.- o-Xileno (1)+Tolueno (2). 75°C .....	138
4.13.- n-Heptano (1)+Ciclohexano (2). 60°C .....	148
CAPITULO V.- TEORIA DE FLORY .....	159
5.1.- Introducción .....	159
5.2.- Ecuación de estado de Eyring y Hirschfelder	
Modelo de celda .....	161
5.3.- Ecuación de estado en la teoría de Flory .	166
5.4.- Mezclas binarias .....	170
5.5.- Energía libre de Gibbs de exceso .....	173
5.6.- Cálculo de $X_{12}$ y $\sigma$ en la mezcla .....	174
5.7.- Cálculo de $r$ , $v^*$ y $s$ .....	177
5.8.- Parámetros para líquidos puros .....	178
5.9.- Resultados de la teoría .....	182
RESUMEN Y CONCLUSIONES .....	190
BIBLIOGRAFIA .....	192

## CAPITULO I

### INTRODUCCION

Este trabajo forma parte de un estudio general de propiedades de equilibrio de disoluciones que se está llevando a cabo en el Departamento de Química-Física de la Facultad de Ciencias de la Universidad Complutense de Madrid.

En la mayoría de los trabajos teóricos sobre disoluciones se parte de un modelo molecular, generalmente sencillo, y a partir de él se deducen, por medio de la Termodinámica Estadística, las propiedades termodinámicas del sistema. La que se deduce en primer lugar y la más importante de estas propiedades es la energía libre de Gibbs de exceso  $G^E$ , que, por derivación, da origen a otras como la entalpía de exceso o calor de mezcla, el volumen de exceso, la compresibilidad isotérmica, el coeficiente de expansión etc.

Los resultados teóricos se suelen comparar con medidas experimentales de la energía libre de Gibbs de exceso,  $G^E(T,p,x)$  en función de la temperatura, la presión y la composición; obteniendo mejores resultados por lo general con esta que con las otras magnitudes obtenidas por derivación de ella. Además, las teorías existentes del estado líquido no son sensibles a las derivadas de  $G^E$  superiores a la segunda.

En la presente memoria, se han obtenido los valo-

res de  $G^E$  a partir de medidas experimentales de presiones de vapor isotérmicas. Las medidas de presiones de vapor se han realizado en un ebulómetro a temperatura constante, midiendo directamente la presión del sistema y separando muestras de las fases del líquido y del vapor condensado para obtener posteriormente los datos de composición en ambas fases. En otros trabajos se obtienen las medidas de presión de vapor por métodos estáticos, siendo necesario conocer la ecuación de estado del vapor, lo que hace a este segundo método, menos practicable que el seguido aquí.

Con las medidas de presiones de vapor a temperatura constante, se han calculado los potenciales químicos de exceso en función de la composición y se ha comprobado la consistencia interna de dichos valores.

Entre la teoría de estado líquido aplicable a este tipo de mezclas, se ha elegido la teoría de Flory como más moderna y sensible a la variación de  $G^E$ .

Esta teoría supone un modelo molecular sencillo y un potencial de interacción entre moléculas distintas, también sencillo; con ella se puede calcular la  $G^E$  pero es necesario evaluar de alguna forma el valor de la interacción energética entre moléculas distintas. Dada la ausencia de otros datos experimentales auxiliares, para calcular este parámetro de interacción, se ha puesto a punto un método iterativo para calcular ambas incógnitas, conservando su sentido físico.

Por último se comparan los resultados teóricos y los experimentales.



## CAPITULO II

### TECNICA EXPERIMENTAL

#### 2.1.- Descripción del aparato

La técnica puesta a punto entra dentro de lo que podríamos llamar ebulómetros dinámicos. Se determinan equilibrios midiendo, a temperatura constante, presión y composición de las fases líquida y vapor.

Fundamentalmente en la construcción del aparato, se han seguido las ideas de Brown<sup>(1)</sup> y podemos desglosarlo en las siguientes partes:

- Sistema general de vacío
- Ebulómetro
- Sistema manométrico

#### 2.1.1.- Sistema general de vacío

Viene expuesto en la figura 2.1 y consta de una bomba rotatoria de vacío y una bomba difusora de mercurio. La primera, en su unión con el aparato, lleva un balón con un dispositivo adecuado para impedir que el aceite de la bomba lo inunde, en el caso de que por accidente dejase de funcionar. Lleva además una llave F, que aísla el aparato en vacío mientras no sea necesario el uso de la bomba. El aparato

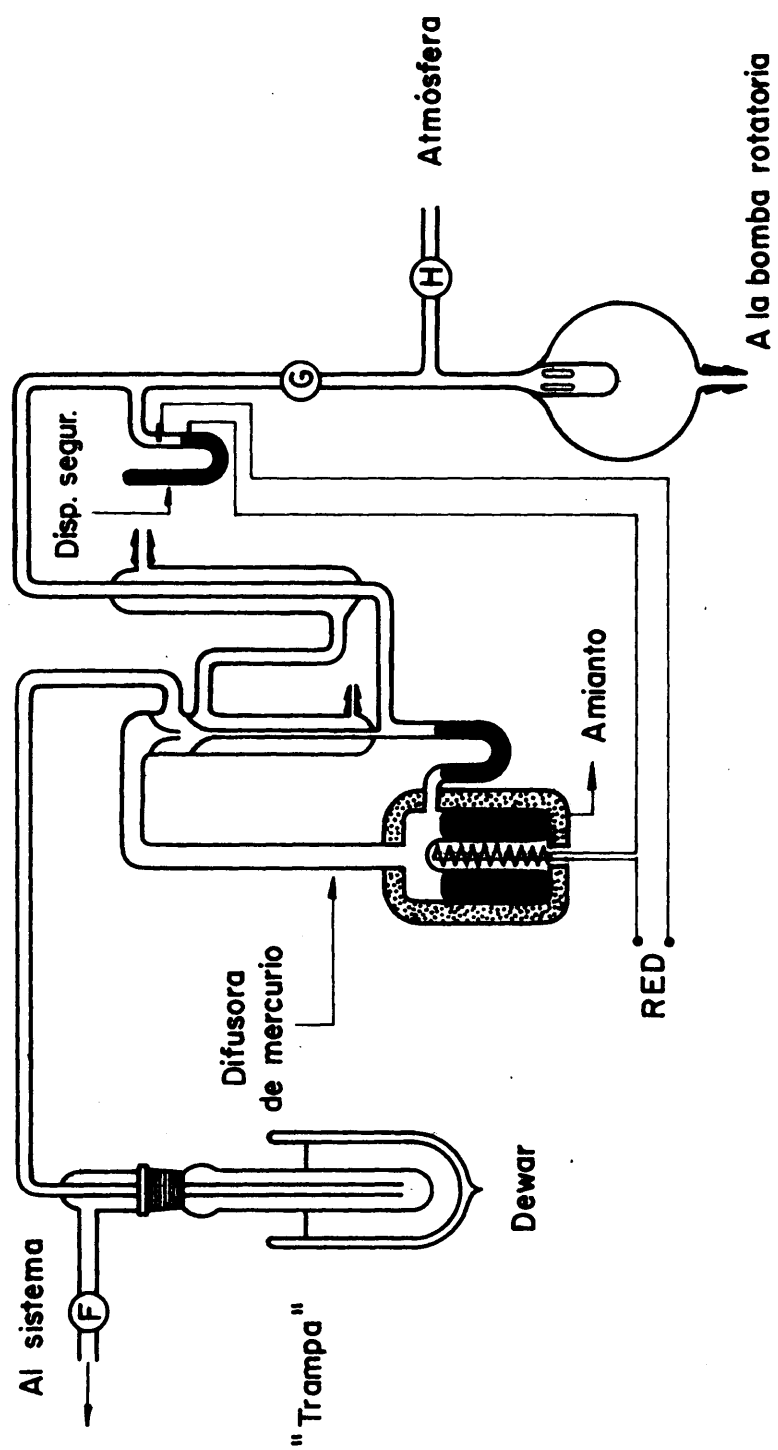


Figura 2.1

comunica con la atmósfera por medio de otra llave H.

Entre el sistema y las bombas va instalada una "trampa". Consiste en un recipiente de vidrio, enfriado con aire líquido, con objeto de condensar los vapores de mercurio que puedan pasar de la difusora, y a la vez los de las sustancias que se utilizan para medir, con el fin de que estos no condensen en la bomba rotatoria. La trampa ha de limpiarse después de cada medida cerrando la llave F y abriendo H (ver figura 2.1).

La presión que se trata de conseguir se comprueba con un detector de vacío.

El sistema de vacío está construido con vidrio Pirrex y esmerilados B-29.

#### 2.1.2.- Ebullómetro

Está representado en la figura 2.2 y va conectado al sistema de vacío y manómetros a través del refrigerante  $R_2$ .

Consta de un recipiente principal, VM, en el cual se colocan los dos componentes de la mezcla antes de iniciar cada medida. El llenado de ambos se hace por el cierre de mercurio  $C_1$ .

El vaso lleva dos resistencias, una enrollada exteriormente y otra que se introduce en el interior de la mezcla. La misión de la resistencia exterior es poner a la mezcla en ebullición y la de la interior es evitar con su presencia ebulliciones tumultuosas que pudiesen llegar a producir inundaciones en los vasos de toma de muestras, L y V, sobre

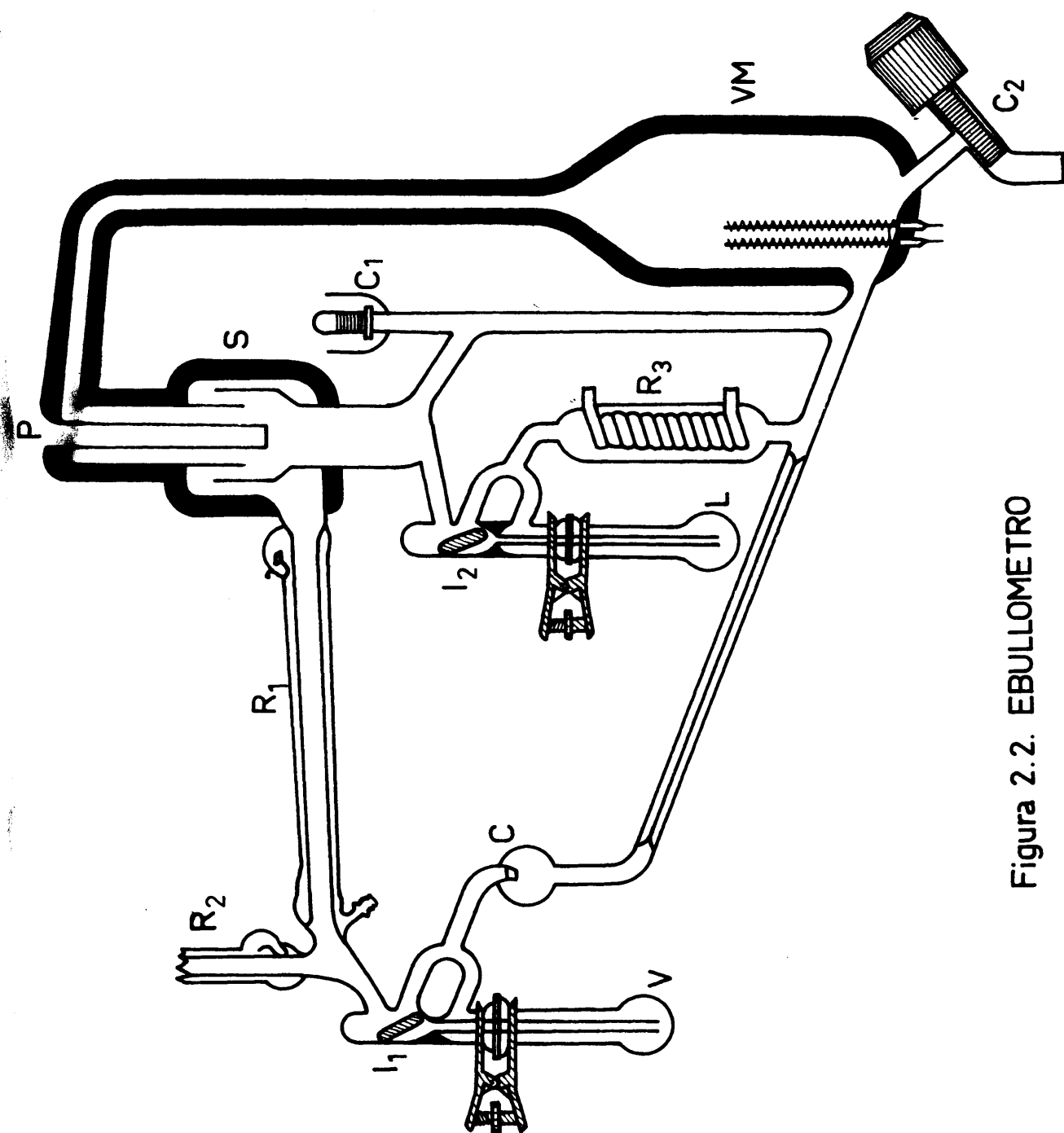


Figura 2.2. EBULLOMETRO

todo en el de la fase vapor, V. Para evitar pérdidas de calor hacia el exterior y lograr una mejor estabilización de la temperatura, el recipiente principal va recubierto de amianto. La intensidad de la corriente que pasa por las resistencias se regula con dos autotransformadores.

Lleva además una cámara de separación (S) en la que, como su nombre indica, se separan las fases líquida y de vapor en equilibrio. La fase líquida se dirige al vaso de toma de muestras de líquidos, L, que una vez rebosante va de nuevo a VM. La fase de vapor en equilibrio con la líquida se condensa en  $R_1$  y se dirige hacia el vaso de toma de muestras, V, el cual una vez lleno vuelve al vaso VM, donde ambos flujos se mezclan de nuevo. La cámara de separación lleva además un pozo termométrico, P, en el que va alojada la soldadura caliente del termopar que se describe más adelante.

Los vasos de toma de muestra van conectados al ebulímetro a través de dos conos de cierres de teflón y aseguran una unión estanca, condición indispensable ya que no es posible utilizar grasa de ninguna clase. Las muestras que se toman de ellos son representativas del equilibrio, ya que a lo largo de toda una operación los líquidos están renovándose continuamente, por entrar precisamente en los vasos por la parte inferior. Para evitar que una vez detenido el aparato para efectuar una medida de la composición pudiésemos afluir a ellos líquidos que no representasen el equilibrio, se ha dispuesto en su cabeza unos cierres magnéticos M, que los aíslan una vez efectuadas las medidas de presión y temperatura.

### 2.1.3.- Sistema manométrico

Viene representado en la figura 2.13. Consta de tres manómetros,  $M_1$ ,  $M_2$  y  $M_3$ .

El manómetro  $M_1$  es de precisión. En él se efectúan las medidas de presión por diferencia de alturas de las columnas de mercurio en ambas ramas por medio de un catetómetro.

Este manómetro, encerrado en un termostato T, cuya temperatura se observa al hacer cada medida, tiene ambas ramas en la misma vertical, con objeto de evitar desplazamientos angulares del catetómetro al enfocar cada menisco, lo que introduciría posibles errores.

El aparato lleva incluido otros dos manómetros  $M_2$  y  $M_3$  útiles para ponerlo en primera aproximación a la presión deseada.

La línea de vacío va conectada, por la llave L3, a la rama superior del manómetro de precisión  $M_1$  y a una de las ramas del manómetro  $M_2$ . Por las llaves  $L_4$ ,  $L_9$  y  $L_{10}$  al ebullómetro y a la otra rama del manómetro  $M_2$  y  $M_1$ .

Por otra parte el manómetro  $M_3$ , tiene una de sus ramas conectadas al balón B, muy útil cuando se hacen correcciones de la temperatura del sistema.

### 2.2.- Corrección de presiones a valores "standard"

Con objeto de universalizar nuestras medidas experimentales, se han reducido todos los valores de presión medidos a condiciones "standard", es decir, a 0°C y a una ace

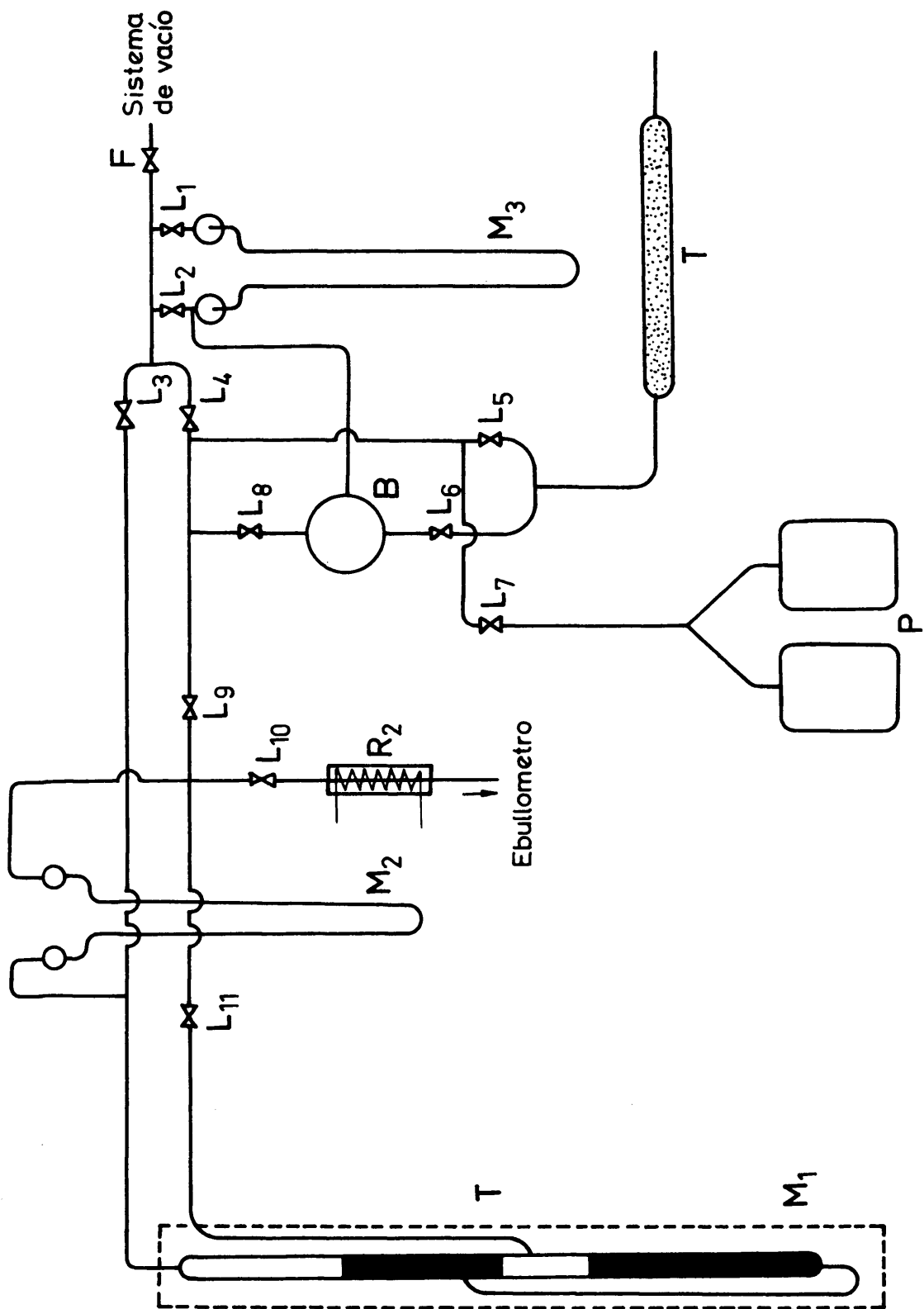


Figura 2.3  
ESQUEMA DE VACIO

leración de la gravedad,  $g_0 = 980,665 \text{ cm.sg}^{-2}$ .

Si la temperatura del manómetro es  $t_1$ , el mercurio tendrá una densidad  $\rho_1$ , y si la aceleración de la gravedad en el laboratorio es  $g_1$ , y bajo estas condiciones tuviéramos una presión en el manómetro  $h_1$ , equivaldría a una presión "standard",  $h_0$ , dada por la expresión:

$$h_1 \rho_1 g_1 = h_0 \rho_0 g_0 \quad (2.1)$$

en donde  $\rho_0$  es la densidad del mercurio a  $0^\circ\text{C}$ .

Si la escala del catetómetro está calibrada a una temperatura  $t_0$  y está construida con un material cuyo coeficiente de expansión lineal es  $\alpha_1$ , una diferencia de nivel,  $h'_1$  entre las ramas del manómetro, cuando la escala del catetómetro está a una temperatura  $t_2$ , vendrá dada por

$$h_1 = h'_1 (1 + \alpha_1(t_2 - t_0)) \quad (2.2)$$

La densidad  $\rho_1$  del mercurio a la temperatura  $t_1$  puede expresarse con bastante precisión por la fórmula:

$$\rho_0 = \rho_1 (1 + \alpha_M t_1) \quad (2.3)$$

donde  $\alpha_M$  es el coeficiente de dilatación cúbica medio del Hg a temperatura ambiente, que es una constante. Sustituyendo esta expresión y la (2.2) en la (2.1):

$$h_0 = h'_1 \{1 + \alpha_1(t_2 - t_0)\} \frac{1}{1 + \alpha_M t_1} \frac{g_1}{g_0} \quad (2.4)$$

y ya que:



$$\frac{1}{1 + \alpha_M t_1} \approx 1 - \alpha_M t_1 \quad (2.5)$$

podemos poner:

$$h_0 = h_1' \{1 + \alpha_1(t_2 - t_0)\} (1 - \alpha_M t_1) \frac{g_1}{g_0} \quad (2.6)$$

donde:

$h_0$  = altura o presión "standard"

$h_1'$  = altura o presión medida con el catetómetro.

$\alpha_1 = 1,84 \cdot 10^{-5}$  (grados<sup>-1</sup>). Para el latón<sup>(2)</sup>.

$\alpha_M = 1,818 \cdot 10^{-4}$  (grados<sup>-1</sup>)<sup>(3)</sup>.

$t_0 = 20,0^\circ\text{C}$  = temperatura de calibrado del catetómetro.

$t_2$  = temperatura a la que se encuentra el catetómetro durante la medida.

$t_1$  = temperatura del manómetro durante la medida.

$g_1 = 979,953 \text{ cm.sg}^{-2}$ . en MADRID.

$g_0 = 980,665 \text{ cm.sg}^{-2}$ . STANDARD

En este caso las temperaturas del manómetro y de la escala del catetómetro son idénticas:  $t_1 = t_2$  y por consiguiente la ecuación (2.6) se transforma en:

$$h_0 = h_1' \{1 + t_1(\alpha_1 - \alpha_M) - \alpha_1 t_0\} \frac{g_1}{g_0} \quad (2.7)$$

Para mayor comodidad se ha tabulado:

$$f = \{1 + t_1(\alpha_1 - \alpha_M) - \alpha_1 t_0\} \frac{g_1}{g_0} \quad (2.8)$$

en función de  $t_1$ . (Tabla 2.1) La ecuación (2.7) adopta la for

TABLA 2.1

t°C	f	t°C	f	t°C	f	t°C	f	t°C	f
16,0	0,99629	17,0	0,99613	18,0	0,99596	19,0	0,99580	20,0	0,99564
1	0,99627	1	0,99611	1	0,99595	1	0,99578	1	0,99562
2	0,99626	2	0,99609	2	0,99593	2	0,99577	2	0,99560
3	0,99624	3	0,99608	3	0,99591	3	0,99575	3	0,99559
4	0,99623	4	0,99606	4	0,99590	4	0,99573	4	0,99557
5	0,99621	5	0,99605	5	0,99588	5	0,99572	5	0,99555
6	0,99619	6	0,99603	6	0,99587	6	0,99570	6	0,99554
7	0,99618	7	0,99601	7	0,99585	7	0,99568	7	0,99552
8	0,99616	8	0,99600	8	0,99583	8	0,99567	8	0,99550
9	0,99614	9	0,99598	9	0,99582	9	0,99565	9	0,99549
21,0	0,99547	22,0	0,99531	23,0	0,99515	24,0	0,99498	25,0	0,99482
1	0,99546	1	0,99529	1	0,99513	1	0,99497	1	0,99481
2	0,99544	2	0,99528	2	0,99511	2	0,99495	2	0,99479
3	0,99542	3	0,99526	3	0,99510	3	0,99493	3	0,99477
4	0,99541	4	0,99524	4	0,99508	4	0,99492	4	0,99476
5	0,99539	5	0,99523	5	0,99506	5	0,99490	5	0,99474
6	0,99537	6	0,99521	6	0,99505	6	0,99488	6	0,99472
7	0,99536	7	0,99519	7	0,99503	7	0,99487	7	0,99471
8	0,99534	8	0,99518	8	0,99502	8	0,99485	8	0,99469
9	0,99533	9	0,99516	9	0,99500	9	0,99484	9	0,99468
26,0	0,99466	27,0	0,99450	28,0	0,99433	29,0	0,99417	30,0	0,99401
1	0,99464	1	0,99448	1	0,99432	1	0,99416	1	0,99399
2	0,99463	2	0,99446	2	0,99430	2	0,99414	2	0,99398
3	0,99461	3	0,99445	3	0,99429	3	0,99412	3	0,99396
4	0,99459	4	0,99443	4	0,99427	4	0,99411	4	0,99394
5	0,99458	5	0,99441	5	0,99425	5	0,99409	5	0,99393
6	0,99456	6	0,99440	6	0,99424	6	0,99407	6	0,99391
7	0,99454	7	0,99438	7	0,99422	7	0,99405	7	0,99389
8	0,99453	8	0,99437	8	0,99420	8	0,99404	8	0,99388
9	0,99451	9	0,99435	9	0,99419	9	0,99402	9	0,99386

ma:

$$h_o = h_1' f \quad (2.9)$$

Mediante la tabla 2.1 y la ecuación(2.9) todas las presiones han sido reducidas a valores "standard".

### 2.3.- Medida de la temperatura

Las temperaturas se han medido con un termopar cobre-constantan de cinco soldaduras. La soldadura "caliente" va introducida en el pozo termometrico P, (figura 2.2), en la cámara de separación. La soldadura "fria" va introducida en un vaso Dewar conteniendo una mezcla de agua y hielo, fabricado siempre en las mismas condiciones, a partir de agua bidestilada.

En serie con el circuito del termopar se intercaló un potenciómetro VERNIER, con un galvanómetro KIPP de sensibilidad de  $0,5\mu V$ . Como pila de referencia se utilizó una WESTON CAMBRIDGE, cuyo coeficiente de temperatura es  $0,00005 V$ .

#### 2.3.1.- Calibrado del termopar

Para el calibrado del termopar se seleccionaron las siguientes sustancias: benceno, ciclohexano y tetracloruro de carbono, de alto grado de pureza ya en origen o bien purificadas por nosotros y cuyas constantes físicas se citan en el capítulo siguiente.

Condición indispensable para que una sustancia valga para calibrado, es que en la bibliografía se disponga de

una ecuación de presión de vapor de garantía. Hemos encontrado para:

Benceno<sup>(4)</sup>

$$\log p = 6,91210 - 1214,645/(221,205 + t) \quad (2.10)$$

Ciclohexano<sup>(5)</sup>

$$\log p = 6,65859 - 1040,641/T - 104.865/T^2 \quad (2.11)$$

Tetracloruro de carbono<sup>(5)</sup>

$$\log p = 6,68148 - 1045,022/T - 99,577/T^2 \quad (2.12)$$

donde:

p = presión de vapor en mm. de Hg

t = temperatura en grados centígrados

T = temperatura en grados Kelvin.

Adams<sup>(3)</sup> ha confeccionado unas tablas en las que se expresa, para termopares cobre-constantan la F.E.M. creada en función de diferencias de temperaturas, fuerza electromotriz que denominaremos  $E_A$ .

Para las sustancias antes mencionadas se han medido la fuerza electromotriz creada,  $E_{ob}$ , a varias presiones de vapor. Con éstas, y utilizando las distintas ecuaciones de presiones de vapor, fueron calculadas las temperaturas correspondientes y a partir de ellas, con las tablas de Adams, la fuerza electromotriz  $E_A$ . Se obtiene así una desviación:

$$\Delta E = E'_{ob} - E_A \quad (2.13)$$

siendo

$$E'_{ob} = \frac{E_{ob} \cdot \text{potenciómetro}}{5} \quad (2.14)$$

para cada presipon ó dada su equivalencia para cada temperatura.

Los resultados obtenidos para cada una de las sustancias se expresan en las tablas 2.2, 2.3 y 2.4. En la figura 2.4 se representa:

$$\Delta E = f(E_A) \quad (2.15)$$

Como puede observarse, y era de esperar, la curva de calibrado viene representada por una función lineal, y es independiente del tipo de sustancia utilizado para calibrar el termopar.

Como quiera que se realizan medidas a temperatura constante, y el control de esa invarianza se efectuará por la constancia de la  $F_{ob}$ . leída en el potenciómetro, para conocer la  $E_{ob}$ . que corresponde a una temperatura dada, se busca en las tablas de Adams<sup>(3)</sup>,  $E_A$ , con este valor, en la gráfica de la figura 2.4, se obtiene  $\Delta E$ , y con ello de la ecuación (2.13) se deduce la  $E_{ob}$  que tendremos en el potenciómetro.

#### 2.4.- Toma de muestras

Para que las muestras sean representativas del equilibrio a una temperatura determinada, los frascos de toma de muestras, V y L, van conectados al ebulómetro de la forma indicada en la figura 2.2, ó más en detalle en la figura 2.5.

Una vez que se alcanza el equilibrio en el aparato, después de medida la presión en el manómetro, los frascos de toma de muestra se aíslan de todo el sistema mediante

TABLA 2.2

BENCENO

P	E <sub>ob</sub>	E <sub>A</sub>	ΔE	t°C
235,72	9381	1878,5	-2,3	46,36
261,43	9954	1992,5	-1,7	49,03
282,69	10393	2081,0	-2,4	51,09
299,89	10725	2148,0	-3,0	52,64
308,90	10900	2183,0	-3,0	53,46
329,02	11271	2257,0	-2,8	55,17
350,34	11641	2332,0	-3,8	56,90
385,82	12225	2449,0	-4,0	59,59
406,29	12548	2513,0	-3,4	61,06
425,25	12831	2570,0	-3,8	62,36
449,92	13191	2641,7	-3,5	63,99
462,30	13360	2676,5	-4,5	64,78
544,91	14438	2892,5	-4,9	69,67
568,70	14733	2950,5	-3,9	70,97
585,00	14926	2989,3	-4,1	71,84
639,72	15541	3131,5	-5,3	74,61
659,62	15757	3156,3	-4,9	75,57

TABLA 2.3  
CICLOHEXANO

P	E <sub>ob</sub>	E <sub>A</sub>	ΔE	t°C
200,67	8479	1697,5	-1,7	42,09
254,84	9798	1961,0	-1,4	48,28
270,46	10135	2028,7	-1,7	49,87
290,96	10561	2113,5	-1,3	51,84
317,23	11068	2215,5	-1,9	54,21
385,48	12321	2467,0	-2,8	60,00
401,43	12516	2505,7	-2,5	60,89
458,15	13371	2676,5	-2,3	64,78
481,80	13693	2743,0	-4,4	66,29
509,91	14077	2819,5	-4,1	68,02
563,95	14769	2957,0	-3,2	71,12
650,81	15777	3160,5	-5,1	75,66
668,87	15973	3200,5	-5,9	76,55
704,60	16362	3276,3	-3,9	78,24

TABLA 2.4  
TETRACLORURO DE CARBONO

P	E <sub>ob</sub>	E <sub>A</sub>	ΔE	t°C
190,19	7442	1489,5	-1,1	37,13
218,30	8166	1634,5	-1,3	40,59
324,89	10406	2082,5	-1,3	51,12
384,24	11412	2284,7	-2,3	55,81
439,99	12262	2455,0	-2,6	59,73
458,03	12518	2506,5	-2,9	60,91
539,14	13592	2722,0	-3,6	65,81
572,44	13998	2803,0	-3,4	67,65
635,01	14718	2947,5	-3,9	70,90
677,05	15176	3038,5	-3,3	72,94
710,07	15517	3107,5	-4,1	74,48

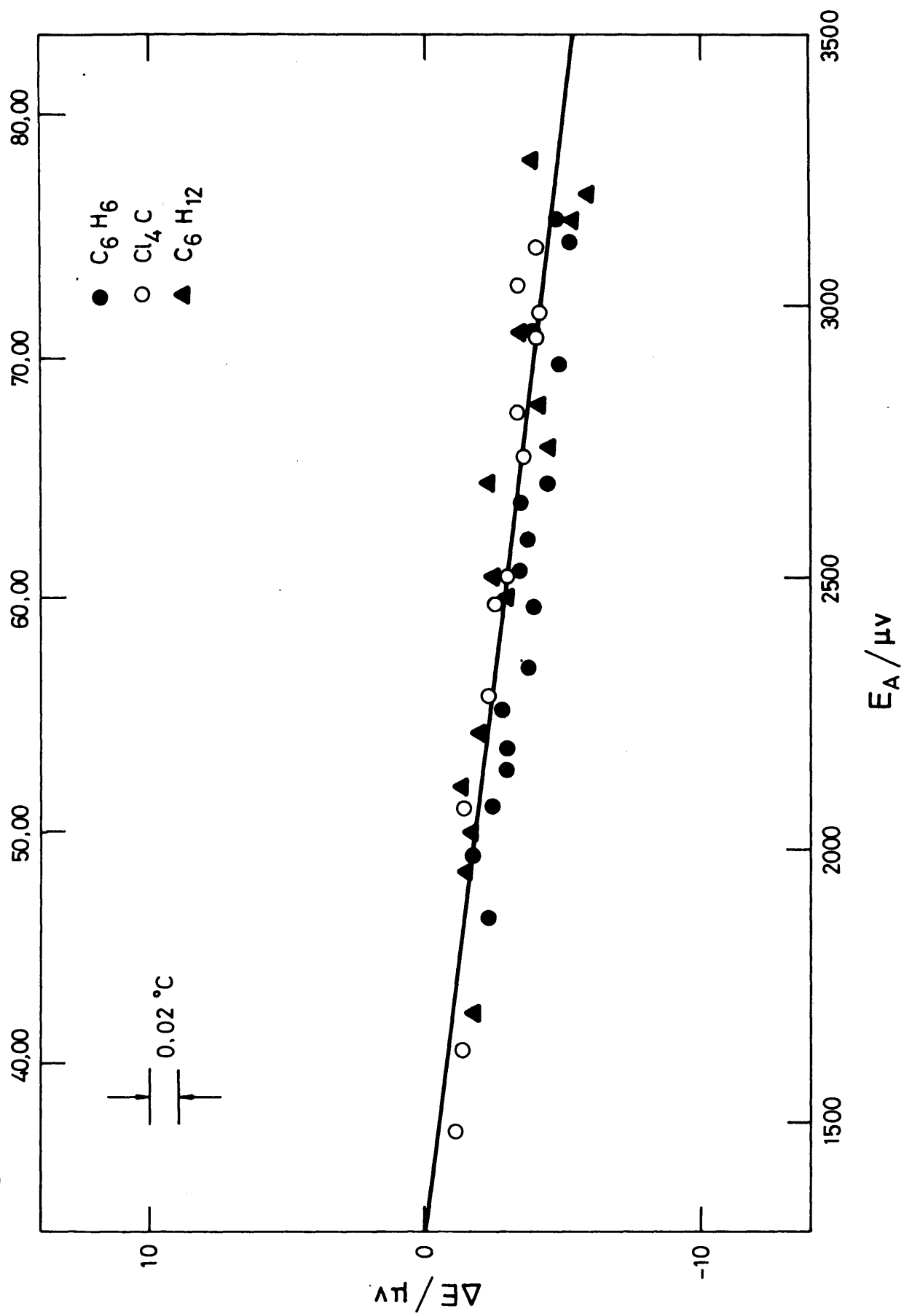


FIG. 2. 4.-GRAFICA DE CALIBRADO DEL TERMOPAR



los cierres magnéticos, también indicados en las figuras 2.2 y 2.5 por la letra I. De esta forma puede detenerse todo el conjunto y ponerlo a presión atmosférica. Con esto no existe el peligro de que las muestras así obtenidas, de fase líquida y de vapor sufran alteración en su composición y no sean representativas del equilibrio.

La muestra de la fase de vapor se encuentra a una temperatura tal que no hace preciso ningún cuidado especial, ya que ha pasado por un refrigerante, el  $R_1$ , (fig.2.2). No ocurre lo mismo con la muestra de la fase líquida. Esta se encuentra practicamente a la temperatura a la que se ha efectuado la medida. Es por ello conveniente enfriar el vaso con una mezcla de agua y hielo, antes de separarlo del aparato, sobre todo si se trabaja con algún componente volátil.

#### 2.4.1.- Análisis de las fases líquida y vapor.

La composición de ambas fases se comenzó determinando por picnometria, para el sistema n-heptano+ ciclohexano, y posteriormente, para todos los sistemas restantes, se hizo por refractometría, por ser ésta una tecnica más sencilla y a la vez muy precisa.

La densidad ó índice de refracción de cada muestra se relaciona con la composición, utilizando los coeficientes de un ajuste mediante un programa para una calculadora electrónica, realizado sobre las medidas de densidad e índice de refracción de mezclas de composición conocida, en la forma que más adelante se verá.

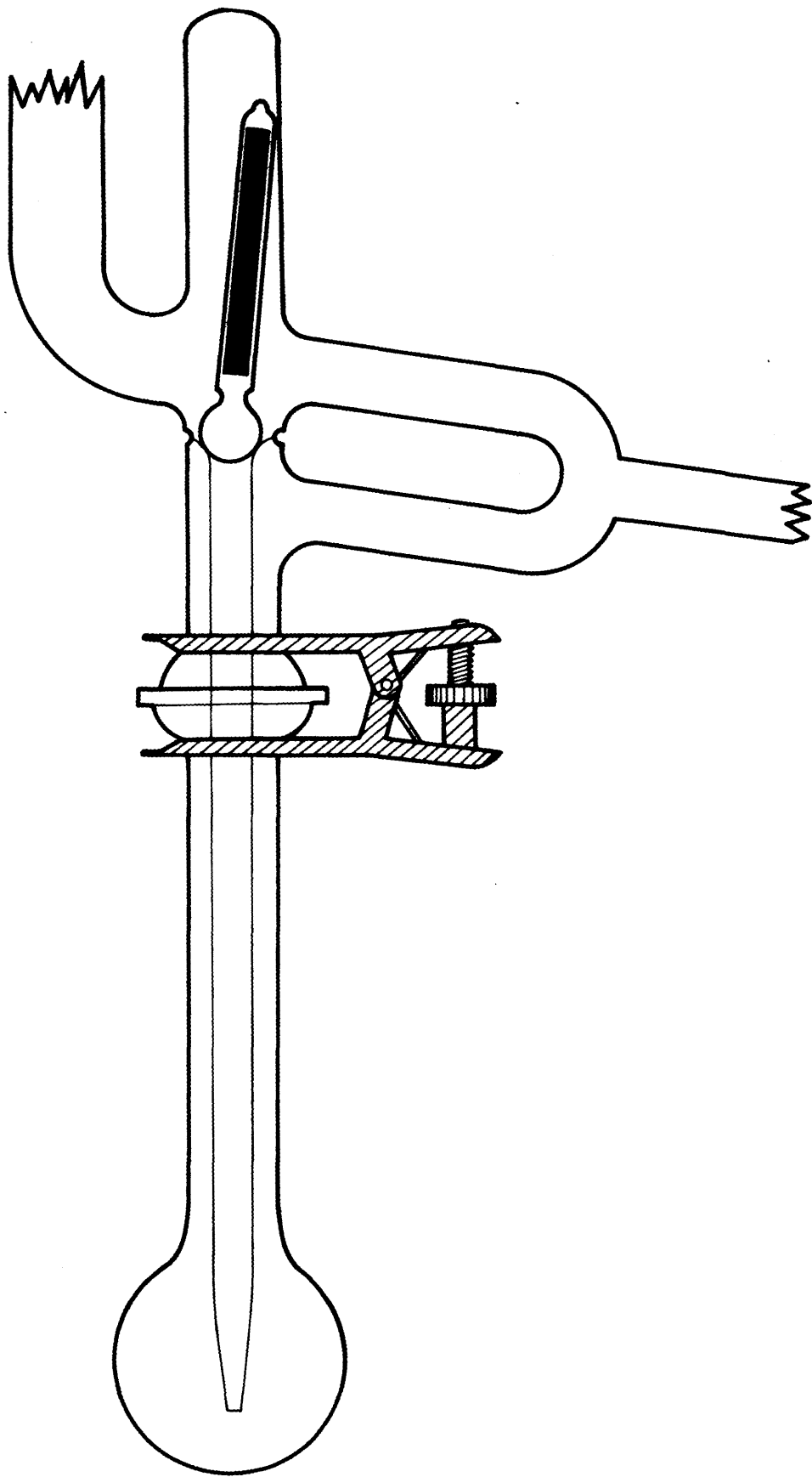


Fig 2.5.—DETALLE DEL SISTEMA DE TOMAS DE MUESTRAS

#### 2.4.2.- Calibrado de picnómetros

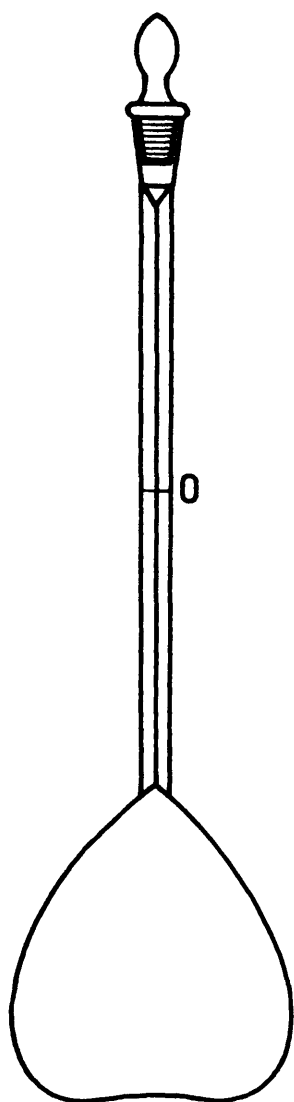
Para hallar densidades se utilizaron 10 picnómetros, de capacidad aproximadamente igual a 10 ml. y para preparar las mezclas, 20 matraces de un volumen aproximado de 25 ml.

La figura 2.6 da una idea de su forma. El capilar, marca "Veridia", es uniforme en toda su longitud y de un diámetro igual a 1,25 mm. En él se ha hecho una señal de referencia y la altura que alcanza el líquido en el capilar, una vez termostatizado, se mide refiriéndola a dicha señal.

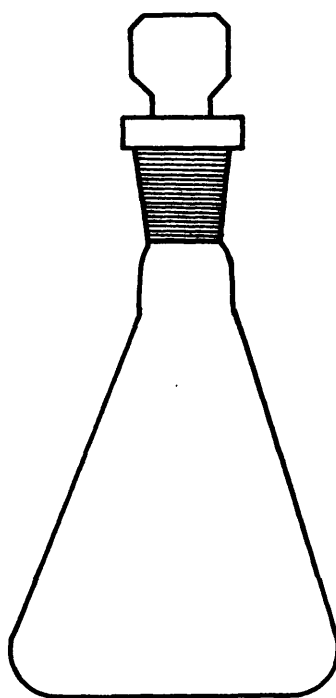
El calibrado vendrá expresado por el volumen  $V_0$ , hasta la señal de referencia y el radio constante,  $r$ , del capilar.

Como líquido de calibrado hemos utilizado agua bi-distilada. El nivel en el tubo capilar se midió utilizando un catetómetro capaz de apreciar 0,01 mm. Se han efectuado tres medidas por cada picnómetro, con diferentes cantidades de agua, procurando que estas fueran tales que el menisco estuviese en la parte inferior, media y superior del capilar. Las medidas de altura se efectuaron con el picnómetro sumergido en un termostato a  $25,00^{\circ}\text{C} \pm 0,01^{\circ}\text{C}$ . Los picnómetros se pesaron antes y después de llenarlos, anotándose la temperatura a la que se efectuó la pesada. Todos los picnómetros van provistos de tapón de cierre esmerilado.

Las alturas en el capilar se midieron tangencialmente al menisco; por consiguiente, el volumen del líquido comprendido entre el plano tangencial y el menisco será preciso tenerlo en cuenta, mientras no se demuestre que es despreciable.



PICNOMETRO



MATRAZ DE MEZCLAS

Figura 2.6

Si suponemos que el menisco tiene forma de casquete esférico, este volumen,  $V_m$ , valdrá:

$$V_m = \frac{\pi h}{2} \left( r^2 - \frac{h^2}{2} \right) \quad (2.16)$$

donde:

$h$  = altura del menisco

$r$  = radio del capilar

El volumen  $V$  del líquido en el picnómetro puede expresarse por:

$$V = V_o + V_s + V_m \quad (2.17)$$

$V_o$  = volumen del picnómetro hasta la marca de referencia.

$V_s$  = volumen del capilar desde la marca de referencia hasta la base del menisco.

Para las deducciones que siguen se utilizarán los siguientes símbolos.

$M_1$  = pesas en la balanza que equilibran al picnómetro vacío.

$M_2$  = pesas en la balanza que equilibran al picnómetro lleno.

$\rho_M$  = densidad de las pesas de la balanza.

$\rho_v$  = densidad del vidrio del picnómetro.

$\sigma_1$  = densidad del aire a la temperatura y presión de la primera pesada.

$\sigma_2$  = densidad del aire a la temperatura y presión de la segunda pesada.

$\rho'$  = densidad del líquido a la temperatura de la pesada.

$\rho$  = densidad del líquido a la temperatura del termostato.

$V'$  = volumen del líquido en el picnómetro a la temperatura de la pesada.

$V$  = volumen del líquido en el picnómetro a la temperatura del termostato.

$X$  = peso real del picnómetro vacío.

Por la simple aplicación del principio de Arquímedes a las pesadas, se pueden escribir las igualdades:

Pesada del picnómetro vacío:

$$M_1 \left(1 - \frac{\sigma_1}{\rho_M}\right) = X \left(1 - \frac{\sigma_1}{\rho_V}\right) \quad (2.18)$$

Pesada del picnómetro lleno:

$$M_2 \left(1 - \frac{\sigma_2}{\rho_M}\right) = V' \rho' - V' \sigma_2 + X \left(1 - \frac{\sigma_2}{\rho_V}\right) \quad (2.19)$$

y de ambas igualdades:

$$V'(\rho' - \sigma_2) = M_2 \left(1 - \frac{\sigma_2}{\rho_M}\right) - M_1 \left(1 - \frac{\sigma_1}{\rho_M}\right) \left(1 - \frac{\sigma_2}{\rho_V}\right) \frac{1}{1 - \frac{\sigma_1}{\rho_V}} \quad (2.20)$$

Si las dos pesadas se hacen en el mismo día:

$$\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma$$

y teniendo en cuenta que:

$$V' \rho' = V \rho$$

se obtiene:

$$\rho - \sigma \frac{\rho}{\rho_T} = \frac{1}{V} \{ (M_2 - M_1) (1 - \frac{\sigma}{\rho_M}) \} \quad (2.21)$$

La diferencia de temperaturas del termostato, 25°C y de la balanza en el Laboratorio donde se realizó es te trabajo, nunca fué superior a 5°C. En este caso se puede aproximar:

$$\sigma \cdot \frac{\rho}{\rho_T} = \sigma$$

Después de observar las condiciones extremas de presión barométrica y térmicas en el Laboratorio, se puede tomar:

$$\sigma = (0,00111 \pm 0,00001) \text{ gr.ml}^{-1}$$

Como:

$$\rho_M = 7,70 \text{ (gr.ml}^{-1}\text{)}^{(6)}$$

$$\rho_V = 2,25 \text{ (gr.ml}^{-1}\text{)}^{(7)}$$

podemos poner:

$$\rho = \frac{1}{V} \{ 0,99986(M_2 - M_1) \} + 0,00111 \quad (2.22)$$

fórmula con la que se calcularán todas las densidades en es te trabajo.

Para el calibrado con agua a 25°C  $\rho = 0,99707$  (gr.ml<sup>-1</sup>)(2), se deduce la siguiente fórmula:

$$V = 1,00391 (M_2 - M_1) \text{ml.} \quad (2.23)$$

Para el caso extremo, menisco semiesférico, se ha calculado que:

$$V_M < 0,00006 \text{ ml.}$$

con lo cual se hace despreciable para cálculos de densidad.

En las tablas 2,5 y 2.6 se dan los valores obtenidos para los picnómetros y matraces. En sendas columnas se expresan en primer lugar, el n° correspondiente a cada picnómetro, luego su peso vacío y a continuación el volumen hasta la marca de referencia,  $V_0$ .

En el caso de los matraces de mezcla, en lugar de  $V_0$  aparece  $V_T$ , volumen total del matraz hasta el tapón, dato importante como más adelante se verá.

#### 2.4.3.- Medida de los índices de refracción

Los índices de refracción de las sustancias puras y de las mezclas, se han medido con un refractómetro de precisión de la casa "BAUSCH and LOMB", con una lámpara de sodio y a temperatura constante. El control de la temperatura se logra haciendo reciclar agua proveniente de un termostato. La apreciación en el índice de refracción es de 0,00003 y en la medida de la temperatura de 0,05°C.

El calibrado del refractómetro, se realiza con un prisma de índice de refracción conocido.



TABLA 2.5  
CALIBRADO DE LOS PICNOMETROS

N° de picnómetro	M <sub>0</sub>	V <sub>0</sub>
	gr.	ml.
51	15,88231	10,97743
52	17,12156	11,64119
53	15,31866	9,85655
54	14,92086	11,33843
55	16,87770	10,24317
56	16,12780	10,75469
57	17,28611	10,11666
58	17,11938	9,79097
59	17,59716	12,00165
60	17,95982	10,62525

TABLA 2.6  
CALIBRADO DE LOS MATRACES DE MEZCLA

N° de matraz	M <sub>0</sub>	V <sub>T</sub>	N° de matraz	M <sub>0</sub>	V <sub>T</sub>
	gr.	ml.		gr.	ml.
1	23,35550	25,38428	11	24,49444	24,61555
2	25,02888	28,05333	12	25,53180	25,65713
3	26,11098	26,57068	13	24,67457	27,71483
4	26,27904	26,59234	14	24,77628	26,68341
5	25,22421	27,81674	15	25,29441	28,51345
6	28,44875	25,18779	16	25,77105	25,20269
7	28,00766	30,77924	17	25,33381	26,31193
8	24,70960	28,37663	18	24,79672	26,41588
9	24,01944	27,04399	19	26,06848	27,60880
10	24,66711	27,61781	20	26,82966	25,10713

## 2.5.- Método operatorio

### 2.5.1.- Manejo del aparato

Una vez elegida la temperatura a la que se quiere medir el sistema, se mira el valor correspondiente de fuerza electromotriz,  $E_a$  para el termopar utilizado, en las tablas de Adamas<sup>(3)</sup>. Con este valor se calcula en la gráfica 2.4 el  $\Delta E$  y a partir de éste, el valor de  $E_{ob}$ , que se introduce ya en el potenciómetro y permanecerá inalterable todo el tiempo que duren las medidas de ese sistema.

Se procede luego a preparar la mezcla de agua y hielo dentro de un vaso Dewar, en el cual se introduce la soldadura fría del termopar.

Se efectúa alto vacío en la rama superior del manómetro de precisión  $M_1$  (fig. 2.3), comprobándolo con el detector. Mediante la llave  $L_3$  se independiza dicha rama del sistema de vacío.

Por el cierre  $C_1$  (fig. 2.2), se introduce en el ebulómetro el líquido 1. Como el primer paso en medir las presiones de vapor de la sustancia pura a distintas temperaturas, es decir, a distintas  $E_{ob}$ , se obturan los cierres  $C_1$  con Hg y  $C_2$  con una llave de la casa QUICKFIT & QUARTZ LIMITED de cierre de teflón y alto vacío, y se efectúa vacío previo a través de la llave  $L_{10}$ . A continuación se conectan las resistencias del vaso  $V_M$ , la interna y externa, con lo que al cabo de pocos minutos comienza a reciclar el líquido. Cuando haya alcanzado el régimen, o bien se determina  $E_{ob}$  en el potenciómetro, o bien, si se mide la presión a una temperatura fija, se logra el ajuste del "spot" en el galvanómetro, que indica que se genera una  $E_{ob}$  que corresponde a la temperatura deseada, introduciendo o retirando

aire a través del pequeño balón B (fig. 2.3), mediante su sistema de llaves  $L_6$ ,  $L_8$ ,  $L_9$  y  $L_{10}$ .

Una vez efectúadas las lecturas de las presiones en el manómetro de precisión  $M_1$  con el catetómetro, se contrastan con las de unas tablas de presiones de vapor de la bibliografía<sup>(4)</sup>. Este contraste sirve como criterio de pureza de la sustancia que se mide.

Se detiene entonces el aparato, introduciendo aire a través del tubo T, cerrando previamente la llave  $L_7$ , que comunica con los pulmones, abriendo la llave  $L_5$  (fig.2.3) y desconectando las resistencias. Por el cierre  $C_1$  se introduce una pequeña cantidad de la sustancia 2. Se efectúa de forma similar el vacío previo, se conectan las resistencias y se regula la ebullición con los autotransformadores a los que van conectadas. Se pone la mezcla del ebulómetro a la temperatura del sistema de la forma indicada, admitiendo ai re o vacío a través del balón B, y su sistema de llaves, hasta que el "spot" marque cero en el galvanómetro. Sobre todo al principio, en la primera media hora aproximadamente estos ajustes son frecuentes; luego se van espaciando y lle ga un momento que ya son innecesarios. Una vez alcanzado el equilibrio, que suele tardar de 3 a 4 horas dependiendo del sistema, se independiza el manómetro de precisión  $M_1$ , con la llave  $L_{11}$ , se aíslan los vasos de toma de muestras por medio de los cierres magnéticos  $I_1$  e  $I_2$ , se desconectan las resistencias, se hace la lectura de la temperatura del termostato en que va encerrado dicho manómetro, y se efectúa la lectura de las alturas de Hg en las ramas del manómetro  $M_1$  con el catetómetro. La diferencia de esas alturas, con las correcciones ya indicadas en el párrafo 2.2, es el valor de la presión de vapor del equilibrio.

Una vez realizadas estas operaciones, ya se puede poner el sistema a la presión ambiente, introduciendo aire según se ha descrito. Se enfrían los vasos V y L con agua e hielo y se separan del ebullómetro. Se determinan las densidades o índices de refracción y a través de ellos la fracción molar. Se colocan nuevamente los vasos V y L, se introduce otra pequeña cantidad del componente 2 en el ebullómetro y se comienza de nuevo. Cuando se haya alcanzado una fracción molar superior a 0,5, lo más conveniente es vaciar el ebullómetro, secarlo, llenarlo del componente 2 y empezar por este otro extremo de fracciones molares, introduciendo el componente 1 en pequeñas cantidades. De esta forma, al final se dispondrá de una tabla de valores, a cada temperatura de p, x e y. Estos datos según se detalla más adelante, servirán para el cálculo de  $G^E$ .

#### 2.5.2.- Preparación de mezclas de composición conodida.

Se han utilizado para este propósito, los matraces mencionados en el párrafo 2.4.2, cuyos datos de calibrado se expresan en la tabla 2.6, siguiendo la técnica que se describe a continuación.

Se pesa el matraz vacío. A continuación se introduce el componente menos volátil, para que las pérdidas de peso por evaporación mientras se introduzca el segundo componente sean menores, con una jeringuilla hipodérmica, en una cantidad tal que nos permita un escalonamiento creciente en veces sucesivas en las fracciones molares y se deja destapado aproximadamente 1 hora para que se establezca el equilibrio líquido-vapor a la temperatura ambiente y se pesa, a esta temperatura, ya cerrado. Por medio de otra jeringuilla se introduce el segundo componente, teniendo cuidado

de que la aguja no toque en ningún momento el líquido contenido en el matraz, y una vez lleno, se tapa y se pesa de nuevo. Determinada la fracción molar, se agita para conseguir que la mezcla sea homogénea.

A continuación se procede a determinar el índice de refracción de cada una de las mezclas, a la temperatura de 30°C, o bien si se va a realizar la determinación de las fracciones molares por picnometría, se llenan los picnómetros cuyas características se expresan en la tabla 2.5, con las mezclas y se procede a determinar sus densidades a la temperatura de 25°C, por aplicación de la fórmula (2.22).

Para proceder al cálculo de las fracciones molares se definen:

$M_0$  = pesas que equilibran en la balanza al matraz vacío.

$M_1$  = pesas que equilibran el matraz con el componente 1.

$M_2$  = pesas que equilibran el matraz con ambos componentes.

$\sigma$  = densidad del aire a la temperatura ambiente.

$\rho_M$  = densidad de las pesas a la temperatura ambiente.

$P_V^1$  = peso del componente 1 en fase vapor

$P_L^M$  = peso de ambos componentes en fase líquida

$P_V^M$  = peso de ambos componentes en fase vapor

$V_T$  = volumen total del matraz

Considerando el empuje del aire, tenemos:

$$(M_1 - M_0) \left(1 - \frac{\sigma}{\rho_M}\right) = P_L^1 + P_V^1 - V_T \cdot \sigma \quad (2.24)$$

$$(M_2 - M_0) \left(1 - \frac{\sigma}{\rho_M}\right) = P_L^M + P_V^M - V_T \cdot \sigma \quad (2.25)$$

$P_V^1$  lo hemos calculado suponiendo que el gas se comporta como ideal a la temperatura ambiente. El volumen ocupado por la fase de vapor de este componente se dedujo restando al volumen total,  $V_T$ , el ocupado por el líquido y este volumen a partir de su peso no corregido, es decir  $(M_1 - M_0)$ , y de la densidad del mismo a la temperatura ambiente.

El valor de  $P_V^M$  es insignificante, ya que el volumen ocupado por las fases de vapor de ambos componentes es despreciable.

$$\text{Si llamamos } f = \left(1 - \frac{\sigma}{\rho_M}\right)$$

de (2.24) y (2.25) se puede deducir el peso de ambos componentes:

$$P_L^1 = f(M_1 - M_0) + V_T \cdot \sigma - P_V^1 \quad (2.27)$$

$$P_L^2 = f(M_2 - M_1) + P_V^1 \quad (2.28)$$

Para calcular las fracciones molares  $x_1$  y  $x_2 = 1 - x_1$ , bastará calcular el número de moles de cada componente, dividiendo los pesos por los correspondientes pesos moleculares,  $P_{m1}$  y  $P_{m2}$

$$x_1 = \frac{\frac{P_L^1}{P_{m1}}}{\frac{P_L^1}{P_{m1}} + \frac{P_L^2}{P_{m2}}} \quad (2.29)$$

De esta forma se dispone de una tabla de índices de refracción o densidad de mezclas frente a composición. Comparando estos valores con los índices de refracción o densidad de las muestras de las fases líquida y de vapor, se pueden calcular las fracciones molares de las mismas.

## CAPITULO III

### SUSTANCIAS PURAS

#### 3.1- Métodos de purificación

Las sustancias puras utilizadas son las siguientes:

Benceno: de la casa Carlo Erba, p. cromatografía.

Ciclohexano: Carlo Erba, p. cromatografía.

Tetracloruro de carbono: Carlo Erba, p. cromatografía.

Tolueno: MERCK, p. análisis.

n-Hexano: MERCK, p. espectroscopía.

n-Heptano: FLUKA, puriss.

o-Xileno: FLUKA, puriss

m-Xileno: FLUKA, puriss.

Todas estas sustancias, exceptuando el tetracloruro de carbono, se han sacado sobre sodio hilado.

El ciclohexano, fué necesario purificarlo mediante fraccionamiento en una columna de 35 platos teóricos y relación de reflujo 120/1, desechándose cabezas y colas.

La pureza de las sustancias se ha comprobado por cromatografía en fase gaseosa; así mismo, las medidas de den-



sidad, índice de refracción y presión de vapor han servido también como criterio de pureza. En el párrafo siguiente se citan el valor de nuestras medidas experimentales comparadas con las de la bibliografía.

### 3.2.- Constantes físicas

#### 3.2.1.- Densidad e índice de refracción

Las densidades se calcularon por picnometría según técnica ya descrita en el capítulo II, mediante la fórmula (2.22) a 25°C. Los índices de refracción se han medido a 30,00°C utilizando el refractómetro cuyas características se expresan en el apartado (2.4.3). En la tabla 3.1 se muestran los valores obtenidos para esas constantes físicas junto con los bibliográficos. Las diferencias entre ambas resultaron ser, en todos los casos, lo suficientemente pequeños para considerar que las sustancias tienen un grado de pureza muy bueno.

#### 3.2.2.- Presiones de vapor

Las presiones de vapor de los componentes puros (tablas 3.2 - 3.6) han sido medidas a diferentes temperaturas. Se compararon los resultados obtenidos con los de otros autores, resultando ser concordantes en todos los casos.

TABLA 3.1

Densidad e índice de refracción de sustancias puras

Sustancia	$\rho^{25}$ (gr. cc. <sup>-1</sup> )		$n_D^{30}$	
	Este trabajo	Bibliografía	Este trabajo	Bibliografía
Benceno	0,87368	0,87369 <sup>(8)</sup> 0,87366 <sup>(9)</sup>	1,49481	1,49478 <sup>(4)</sup>
Ciclohexano	0,77389	0,77389 <sup>(10)</sup> 0,77390 <sup>(11)</sup>	1,42096	1,4210 <sup>(12)</sup>
Tetracloruro de carbono	1,58421	1,58429 <sup>(13)</sup> 1,58414 <sup>(5)</sup>	1,45701(25°C)	1,45704 <sup>(14)</sup>
Tolueno	0,86230	0,86230 <sup>(15)</sup> 0,86232 <sup>(16)</sup>	1,49135	1,49126 <sup>(17)</sup>
n-Hexano	0,65509	0,65502 <sup>(18)</sup> 0,6550 <sup>(19)</sup>	1,37222(25°C) 1,36963(30°C)	1,3722 <sup>(1)</sup> ----
n-Heptano	0,67983	0,6798 <sup>(20)</sup> 0,67981 <sup>(21)</sup>	1,38269	1,38258 <sup>(17)</sup>
O-Xileno	0,87512	0,87596 <sup>(15)</sup> 0,8752 <sup>(22)</sup>	1,49988	1,50032 <sup>(17)</sup>
m-Xileno	0,85986	0,85990 <sup>(15)</sup> 0,8600 <sup>(23)</sup>	1,49204	1,49198 <sup>(17)</sup>

3.2.2.1.- Tolueno

TABLA 3.2

t°C	p(mm.Hg)	
	Este trabajo	Heertjes <sup>(24)</sup>
55,00	113,34	113,55
60,00	139,10	138,95
65,00	168,89	168,82
70,00	209,54	203,74
75,00	243,87	244,32
80,00	290,46	291,21

Los valores dados por Heertjes<sup>(24)</sup> se obtuvieron mediante la fórmula:

$$\log p = 6,95334 - \frac{1343,943}{t + 219,377} \quad (3.1)$$

3.2.2.2.- n-Hexano

TABLA 3.3

t°C	p(mm.Hg)	
	Este trabajo	Brown <sup>(1)</sup>
40,00	279,09	279,56
45,00	337,98	338,00
50,00	405,94	405,82
55,00	483,66	484,05
60,00	573,56	573,78
65,00	675,79	676,24

Los valores de Brown<sup>(1)</sup> se obtuvieron a partir de:

$$\log p = 6,84625 - \frac{1151,74}{t + 221,777} \quad (3.2)$$

3.2.2.3.- n-Heptano

TABLA 3.4

t°C	p(mm.Hg)	
	Este trabajo	Brown <sup>(1)</sup>
50,00	142,00	141,64
55,00	172,90	173,25
60,00	210,62	210,32
65,00	253,29	252,77
70,00	304,22	303,79
75,00	362,23	361,79
80,00	428,96	428,20

Análogamente, los valores de Brown<sup>(1)</sup> se obtuvieron de:

$$\log p = 6,88686 - \frac{1.258,27}{t + 215,701} \quad (3.3)$$

3.2.2.4.- o-Xileno

TABLA 3.5

t°C	p(mm.Hg)	
	Este trabajo	Egloff <sup>(25)</sup>
55,00	34,38	35,73
60,00	44,02	44,31
65,00	53,91	54,56
70,00	66,24	66,80
75,00	80,81	81,31
80,00	97,91	98,43

Los valores de Egloff<sup>(25)</sup> se obtuvieron a partir de:

$$\frac{1}{T_b} = 0,003808796 - 0,00049026 \log p \quad (3.4)$$

3.2.2.5.- m-Xileno

TABLA 3.6

t°C	p(mm.Hg)	
	Este trabajo	Chu <sup>(26)</sup>
55,00	39,55	39,39
60,00	49,45	49,41
65,00	61,44	61,47
70,00	75,52	75,90
75,00	93,01	93,03
80,00	112,83	113,24

Los valores de  $\text{Chu}^{(26)}$  se obtuvieron de:

$$\log p = 7,00908 - \frac{1462,266}{t+215,105} \quad (3.5)$$

### 3.2.3.- Volumen molar

Indispensable para el cálculo de  $G^E$  es el conocimiento de los volúmenes molares a la temperatura de medida de cada sistema. Para ello, se han calculado las densidades de las respectivas sustancias a dichas temperaturas, de las siguientes ecuaciones:

Benceno<sup>(27)</sup>

$$V_e = 1,11062 + 1,3105 \cdot 10^{-3} t + 1,477 \cdot 10^{-6} t^2 + 7,65 \cdot 10^{-9} t^3 \quad (3.6)$$

Ciclohexano<sup>(28)</sup>

$$V_e = 1,25459 + 1,4362 \cdot 10^{-3} t + 2,529 \cdot 10^{-6} t^2 + 5,37 \cdot 10^{-9} t^3 \quad (3.7)$$

Tolueno<sup>(25)</sup>

$$\frac{d\rho}{dt} = -0,000938099 \{1 + 0,00096907(t - 20)\} \quad (3.8)$$

n-Hexano<sup>(29)</sup>

$$\rho = 0,6773 - 0,08914 \cdot 10^{-2} t - 0,00086 \cdot 10^{-4} t^2 - 0,00652 \cdot 10^{-6} t^3 \quad (3.9)$$

n-Heptano<sup>(30)</sup>

$$\rho = 0,7005 - 0,08498 \cdot 10^{-2}t + 0,00185 \cdot 10^{-4}t^2 - 0,00470 \cdot 10^{-6}t^3 - 0,000281 \cdot 10^{-8}t^4 \quad (3.10)$$

o-Xileno<sup>(25)</sup>

$$\frac{d\rho}{dt} = -0,000844595 \{1 + 0,000703996(t - 20)\} \quad (3.11)$$

m-Xileno<sup>(25)</sup>

$$\frac{d\rho}{dt} = -0,00085791 \{1 + 0,000542(t - 20)\} \quad (3.12)$$

Donde:

$V_e$  = volumen específico (cc.gr<sup>-1</sup>)

$\rho$  = densidad (gr.cc<sup>-1</sup>)

$\frac{d\rho}{dt}$  es la derivada de la densidad con respecto a la temperatura. Para calcular la densidad a la temperatura deseada, se partió de la medida de densidad a -25°C realizada por nosotros.

3.2.4. Segundo coeficiente del virial,  $B_{11}$

Es necesario también, para el cálculo de  $G^E$ , el conocimiento del segundo coeficiente del virial de las sus-

tancias puras a la temperatura a la que se efectúan las medidas de cada sistema.

Para su cálculo, en el caso del tolueno y xilenos, se ha seguido un método analítico. Los valores experimentales se ajustaron a una ecuación de la forma:

$$B = \sum_{i=0} C_i / T^i \quad (3.13)$$

La variación experimental del segundo coeficiente del virial con la temperatura para el tolueno, c-xileno y m-xileno, se encuentra representada respectivamente en las figuras: 3.1, 3.2 y 3.3. Los puntos cruzados con una X no se tuvieron en cuenta en el ajuste final.

Los coeficientes del ajuste por mínimos cuadrados a la ecuación (3.13) se dan en la tabla 3.7, junto con las desviaciones standard.

Así mismo, en esta tabla se dan los valores de los coeficientes, para la misma ecuación del benceno y ciclohexano, tomados de R. CHEDA<sup>(35)</sup> y del n-hexano y n-heptano, sacados de DIAZ PEÑA<sup>(36)</sup>, al igual que las desviaciones standard.

Con el valor de estos coeficientes y por aplicación de la ecuación (3.13) se ha calculado el segundo coeficiente del virial, B, de las sustancias puras a la temperatura deseada. Dichos valores se encuentran en la tabla 3.8.

En dicha tabla, hemos reunido también los valores de la densidad,  $\rho$ , y del volumen molar,  $v$ , de las respectivas sustancias a las distintas temperaturas, haciendo uso de las



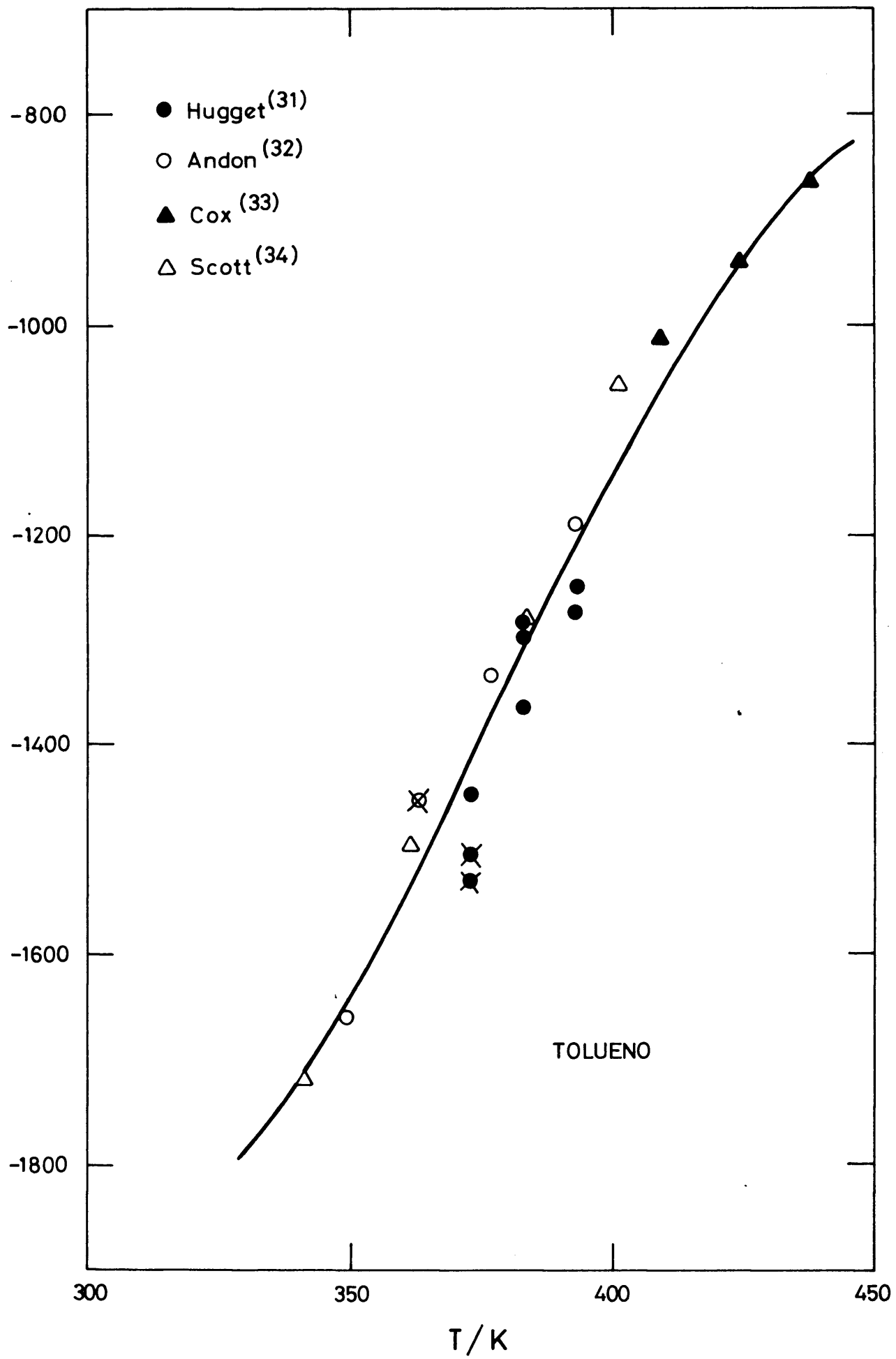


FIG. 3.1

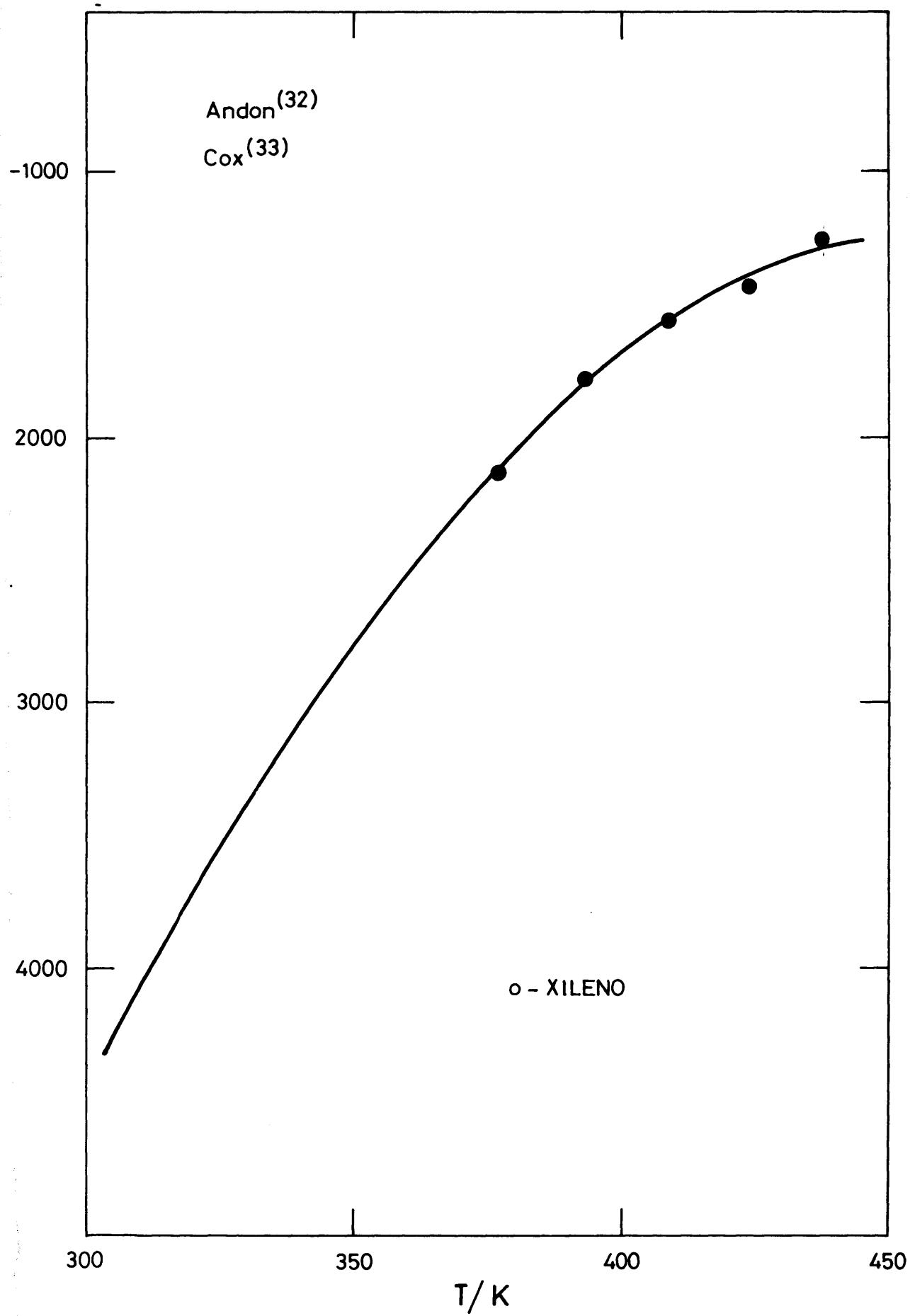


FIG. 3.2

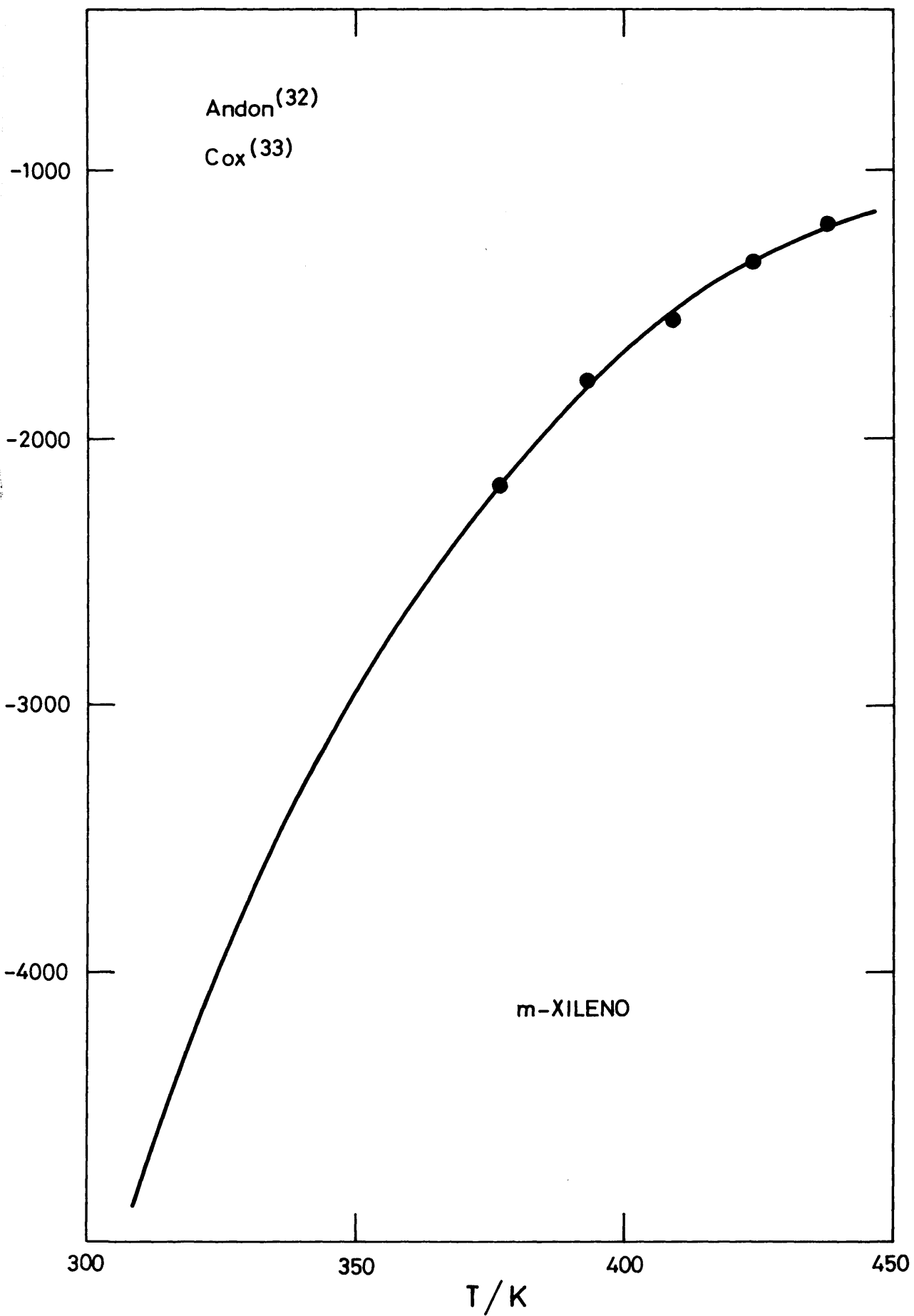


FIG. 3.3

TABLA 3.7

Coefficientes de la ecuación (3.13)

Sustancia	C <sub>0</sub>	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	σ
tolueno	-2,31125(04)	+2,86161(07)	-1,17560(10)	+1,52972(12)	---	33,10
o-xileno	-4,08371(04)	+4,53105(07)	-1,66926(10)	+1,90244(12)	---	30,27
m-xileno	-1,99513(04)	+2,14123(07)	-7,25919(08)	+6,46937(11)	---	15,93
benceno	+3,2055 (02)	-4,4046 (05)	+1,2521 (08)	-4,5926 (10)	---	6,17
ciclohexano	+4,3512 (02)	-5,8783 (05)	+1,7597 (08)	-5,5760 (10)	---	---
n-hexano	+8,5615 (02)	-1,2368 (06)	+5,2000 (08)	-1,1913 (11)	---	19,04
n-heptano	+2,3897 (03)	-3,5277 (06)	+1,6272 (09)	-3,1749 (11)	-5,2956(07)	6,33

Los números entre paréntesis indican la potencia de diez por la que hay que multiplicar el número que precede.

ecuaciones mencionadas anteriormente.

TABLA 3.8

Volumen molar y segundo coeficiente del virial de sustancias puras.

	t°C	$\rho(\text{gr. cc}^{-1})$	$v(\text{cc. mol}^{-1})$	$-B(\text{cc. mol}^{-1})$
Benceno P.M.=78,11	60,00	0,83597	93,442	1115
	70,00	0,82494	94,692	1036
Ciclohexano P.M.=84,16	60,00	0,74018	113,706	1252
	70,00	0,78027	115,249	1163
	75,00	0,72527	116,043	1123
Tolueno P.M.=92,14	75,00	0,81290	113,350	1657
n-Hexano P.M.=86,18	70,00	0,62210	138,531	1393
n-Heptano P.M.=100,21	60,00	0,64913	154,370	2125
	75,00	0,63573	157,622	1842
o-Xileno 106,17	75,00	0,83125	127,721	2846
m-Xileno 106,17	75,00	0,81569	130,159	2768

### 3.2.5.- Segundo coeficiente del virial de interacción

B<sub>12</sub>

Aunque esta constante no corresponde a sustancia

pura, sino a mezclas de ellas, la incluimos en este capítulo por ser necesaria para el cálculo de la función de Gibbs de exceso,  $G^E$  a partir de la ecuación (4.43) y más concretamente, en el cálculo de  $\delta$  (4.24), y por estar incluidas en esta sección todas las constantes necesarias para los mencionados cálculos.

Para su deducción hemos hecho uso de la fórmula:

$$B_{12} = \left( \frac{B_{11}^{1/3} + B_{22}^{1/3}}{2} \right)^3 \quad (3.14)$$

Los valores así calculados se expresan en la tabla 3.9.

TABLA 3.9

$-B_{12}$ , según fórmula (3.14), a las distintas temperaturas.

Sistema	60°C	70°C	75°C
ciclohexano(1)+benceno(2)	--	1098	--
benceno(1)+n-hexano(2)	1249	--	--
tolueno(1)+n-heptano(2)	--	--	1748
tolueno(1)+ciclohexano(2)	--	--	1373
o-xileno(1)+tolueno(2)	--	--	2198
m-xileno(1)+ciclohexano(2)	--	--	1824
n-heptano(1)+ciclohexano(2)	1652	--	--

## CAPITULO IV

### MEDIDAS EXPERIMENTALES

#### 4.1.- Funciones de mezcla y de exceso

La mayoría de las mezclas presentan un comportamiento no ideal. El estudio termodinámico de las mismas, puede efectuarse relacionando sus propiedades con las que tendría una mezcla de los mismos componentes considerada como ideal.

Se define una función termodinámica de mezcla, que se representa por el símbolo correspondiente usual acompañado del superíndice M, como la diferencia entre el valor de la función en la mezcla y la suma de los mismos para los componentes puros antes de la mezcla.

Antes de seguir, conviene indicar que en Termodinámica se entiende por una mezcla ideal, a la cual se refieren las no ideales para su estudio, por una mezcla tal que un componente  $i$  de la misma presenta un potencial químico que puede expresarse por:

$$\mu_i(T, p, x) = \mu_i^+(T) + RT \ln \frac{p_i}{p} \quad (4.1)$$

donde  $\mu_i^+$  es solamente función de la temperatura y se deno-

mina potencial químico standard del componente  $i$  y  $p^+$  es una presión de referencia elegida arbitrariamente; usualmente se toma una atmósfera.

Teniendo en cuenta que en una disolución ideal se cumple:  $p_i = x_i p_i^o$ , siendo  $p_i^o$  la presión de vapor del componente  $i$  puro y  $p_i$  la del componente  $i$  en la mezcla, la ecuación (4.1) se transforma en:

$$\mu_i = \mu_i^+(T) + RT \ln \frac{x_i p_i^o}{p^+} \quad (4.2)$$

o bien

$$\mu_i = \mu_i^o(T, p) + RT \ln x_i \quad (4.3)$$

siendo  $\mu_i^o(T, p) = \mu_i^+(T) + RT \ln p_i^o/p^+$ , el potencial químico del componente  $i$  puro a la presión  $p_i^o$  y la temperatura  $T$ .

De ahora en adelante utilizaremos el superíndice  $^o$  cuando nos queramos referir a cualquier propiedad de un componente puro.

De esta forma la función de Gibbs,  $G$ , para la mezcla ideal puede expresarse:

$$G = \sum_i n_i \mu_i^o + RT \sum_i n_i \ln x_i \quad (4.4)$$

y la función de mezcla correspondiente,  $G^M$ :

$$G^M = RT \sum_i n_i \ln x_i \quad (4.5)$$

El potencial químico de un componente  $i$  en una



mezcla no ideal, puede expresarse por:

$$\mu_i(T, p, x) = \mu_i^0(T, p) + RT \ln a_i \quad (4.6)$$

y también por:

$$\mu_i(T, p, x) = \mu_i^0(T, p) + RT(\ln \gamma_i + \ln x_i) \quad (4.7)$$

donde  $\mu_i$  es el coeficiente de actividad y está relacionado con la actividad  $a_i$ , por:

$$a_i = x_i \gamma_i \quad (4.8)$$

Como puede comprobarse para las mezclas ideales,  $\gamma_i = 1$

La función de Gibbs para una mezcla no ideal se puede expresar:

$$G = \sum_i n_i \mu_i^0 + RT \sum_i n_i \ln a_i \quad (4.9)$$

y la función de mezcla correspondiente:

$$G^M = RT \sum_i n_i \ln a_i \quad (4.10)$$

Las funciones de exceso, que se representan por el símbolo usual con el superíndice E, se definen por la diferencia entre el valor que toman las funciones de mezcla para la solución no ideal y para la ideal de la misma composición, es decir, en términos generales:

$$x^E = x^M - x^{Mid.} \quad (4.11)$$

La función de Gibbs de exceso se representaría por:

$$G^E = RT \sum_i n_i \ln \gamma_i \quad (4.12)$$

Refiriéndose a valores molares, la nomenclatura es la misma pero con minúsculas. De la ecuación anterior se obtiene la energía libre de Gibbs molar de exceso, simplemente dividiendo por n:

$$g^E = RT \sum_i x_i \ln \gamma_i \quad (4.13)$$

#### 4.2.- Índice de refracción de exceso, $n^E$

El índice de refracción de exceso, para una temperatura dada, viene dado por la siguiente ecuación:

$$n^E = n - (x_1 n_1 + x_2 n_2) \quad (4.14)$$

donde:

$n$  = índice de refracción de la mezcla

$x_1$  = fracción molar del componente 1

$n_1$  = índice de refracción del componente 1 puro

$x_2$  = fracción molar del componente 2

$n_2$  = índice de refracción del componente 2 puro.

#### 4.3.- Volúmenes de exceso, $v^E$

Esta función termodinámica es igual al volumen de

mezcla,  $v^M$ , ya que esta función de mezcla para una solución ideal es cero. Puede calcularse a partir de medidas de densidades, según la siguiente ecuación:

$$v^E = v^M = \frac{x_1 M_1 + x_2 M_2}{\rho} - \left( \frac{x_1 M_1}{\rho_1} + \frac{x_2 M_2}{\rho_2} \right) \quad (4.15)$$

donde:

- $x_1$  = fracción molar del componente 1
- $x_2$  = fracción molar del componente 2
- $M_1$  = masa molecular del componente 1
- $M_2$  = masa molecular del componente 2
- $\rho$  = densidad de la mezcla a  $t$  °C
- $\rho_1$  = densidad del componente 1 a  $t$  °C
- $\rho_2$  = densidad del componente 2 a  $t$  °C

#### 4.4.- Función de Gibbs de exceso, $G^E$

Para estudiar una mezcla de dos gases es conveniente tomar primero como variables independientes  $T$  y  $V$  y posteriormente pasar a las variables  $T$  y  $p$ . Se puede demostrar por consideraciones termodinámicas <sup>(37)</sup> que, el potencial químico de cada uno de los componentes en la mezcla tiene, en función de  $T$  y  $V$ , la forma:

$$\mu_1^V = \mu_1^+ + RT \ln \frac{n_1 RT}{V p^+} + \frac{2 RT}{V} (B_{11} n_1 + B_{12} n_2) \quad (4.16)$$

$$\mu_2^V = \mu_2^+ + RT \ln \frac{n_2 RT}{V p^+} + \frac{2 RT}{V} (B_{22} n_2 + B_{12} n_1) \quad (4.17)$$

donde  $B_{11}$  es el segundo coeficiente del virial teniendo en

cuenta las interacciones entre dos moléculas del tipo 1,  $B_{22}$  tiene en cuenta las interacciones entre dos moléculas del tipo 2 y  $B_{12}$  entre una moléculas del tipo 1 y otra molécula del tipo 2.

Suponiendo que la mezcla gaseosa siga una ecuación de estado de la forma:

$$\frac{pV}{(n_1 + n_2)RT} = 1 + \frac{B^M(n_1 + n_2)}{V} + \dots \quad (4.18)$$

donde  $B^M$ , el segundo coeficiente del virial de la mezcla, viene dado por:

$$B^M = B_{11}y_1^2 + 2B_{12}y_1y_2 + B_{22}y_2^2 \quad (4.19)$$

$y_1$  e  $y_2$  son las fracciones molares de los constituyentes 1 y 2 en la fase gaseosa.

Sustituyendo el valor de  $B^M$  de la ecuación (4.19) en la ecuación (4.18) y haciendo el cambio de la variable  $V$  por  $p$ , los potenciales químicos expresados en función de  $p$  y  $T$  serían:

$$\mu_1^V = \mu_1^+ + RT \ln y_1 + RT \ln \frac{p}{p^+} + p\{B_{11} - y_2^2(B_{11} - 2B_{12} + B_{22})\} \quad (4.20)$$

$$\mu_2^V = \mu_2^+ + RT \ln y_2 + RT \ln \frac{p}{p^+} + p\{B_{22} - y_1^2(B_{11} - 2B_{12} + B_{22})\} \quad (4.21)$$

llamando  $\delta_{12} = B_{11} - 2B_{12} + B_{22}$  y teniendo en cuenta que

las presiones parciales de cada componente vienen definidas por:

$$p_1 = py_1 \quad y \quad p_2 = py_2 \quad (4.22)$$

Las ecuaciones (4.20) y (4.21) se pueden expresar:

$$\mu_1^V = \mu_1^+ + RT \ln \frac{p_1}{p^+} + p (B_{11} + y_2^2 \delta_{12}) \quad (4.23)$$

$$\mu_2^V = \mu_2^+ + RT \ln \frac{p_2}{p^+} + p (B_{22} + y_1^2 \delta_{12}) \quad (4.24)$$

Los potenciales químicos de los componentes puros antes de la mezcla serían:

$$\mu_1^o(p_1^o) = \mu_1^+ + RT \ln \frac{p_1^o}{p^+} + p_1^o B_{11} \quad (4.25)$$

$$\mu_2^o(p_2^o) = \mu_2^+ + RT \ln \frac{p_2^o}{p^+} + p_2^o B_{22} \quad (4.26)$$

y restando (4.25) de (4.23) y (4.26) de (4.24)

$$\mu_1(p) - \mu_1^o(p_1^o) = RT \ln \frac{p_1}{p_1^o} + (p-p_1^o)B_{11} + p y_2^2 \delta_{12} \quad (4.27)$$

$$\mu_2(p) - \mu_2^o(p_2^o) = RT \ln \frac{p_2}{p_2^o} + (p-p_2^o)B_{22} + p y_1^2 \delta_{12} \quad (4.28)$$

donde hemos escrito  $\mu(p) - \mu(p^o)$  para resaltar la dependencia de  $\mu$  y la presión.

Obtenidos ya los potenciales químicos en la fase gaseosa, pasemos a calcular cuales serán en la fase líquida,

siendo deseable que todos los potenciales químicos estén relacionados con la misma presión de referencia,  $p^+$ .

A temperatura constante se tiene:

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial p} = \frac{\partial^2 G}{\partial p \partial n_1} = \frac{\partial V_1}{\partial n_1} = v_1 \quad (4.29)$$

donde  $v_1$  es el volumen molar parcial. De esta ecuación se tiene para el componente 1 en la mezcla:

$$\int_{p^+}^p d \mu_1 = \int_{p^+}^p v_1 dp \quad (4.30)$$

$$\mu_1(p) - \mu_1(p^+) = \int_{p^+}^p v_1 dp \approx v_1(p-p^+) \quad (4.31)$$

y para el componente 1 puro

$$\int_{p^+}^{p_1^o} d \mu_1^o = \int_{p^+}^{p_1^o} v_1^o dp \quad (4.32)$$

$$\mu_1^o(p_1^o) - \mu_1^o(p^+) = \int_{p^+}^{p_1^o} v_1^o dp \approx v_1^o(p_1^o - p^+) \quad (4.33)$$

con expresiones análogas para el componente 2.

En la integración con respecto a la presión se supone que el volumen es independiente de la presión en el intervalo de integración. Esto es cierto siempre que la presión de referencia  $p^+$  no exceda a la presión medida en varias atmósferas. Para la mayoría de las mezclas líquidas se puede su-

poner que el volumen molar parcial de cada componente es el mismo que el del componente puro o lo que es lo mismo que el volumen de mezcla es cero. Según esto (4.31) toma la forma:

$$\mu_i(p) - \mu_i(p^+) = v_1^o(p-p^+) \quad (4.34)$$

Definimos ahora el potencial químico de mezcla por:

$$\mu_1^M = \mu_1(p^+) - \mu_1^o(p^+) \quad (4.35)$$

y sustituyendo ahora  $\mu_1(p^+)$  y  $\mu_1^o(p^+)$  por sus valores dados en (4.34) y (4.33), se obtiene:

$$\mu_1^M = \mu_1(p) - \mu_1^o(p_1^o) - v_1^o(p-p_1^o). \quad (4.36)$$

expresión para el potencial químico de la mezcla en la fase líquida.

La condición de equilibrio exige:

$$\mu_1^L = \mu_1^V \quad (4.37)$$

$$\mu_2^L = \mu_2^V$$

Por tanto podemos sustituir en (4.36)  $\mu_1(p) - \mu_1^o(p_1^o)$  por su valor en la fase gaseosa dado por (4.27), con lo que se obtiene:

$$\mu_1^M = RT \ln \frac{p_1}{p_1^o} + (B_{11} - v_1^o)(p - p_1^o) + p y_2^2 \delta_{12} \quad (4.38)$$

y como

$$\mu_1^E = \mu_1^M - \mu_1^{M,id} \quad (4.39)$$

y

$$\mu_1^{M,id} = RT \ln x_1 \quad (4.40)$$

se obtiene finalmente

$$\mu_1^E = RT \ln \frac{p y_1}{x_1 p_1^0} + (B_{11} - v_1^0)(p - p_1^0) + p y_2^2 \delta_{12} \quad (4.41)$$

analogamente

$$\mu_2^E = RT \ln \frac{p y_2}{x_2 p_2^0} + (B_{22} - v_2^0)(p - p_2^0) + p y_1^2 \delta_{12} \quad (4.42)$$

y la energía libre de Gibbs de exceso

$$G^E = x_1 \mu_1^E + x_2 \mu_2^E \quad (4.43)$$

#### 4.5.- Consistencia termodinámica de datos

Las medidas de las distintas variables que definen un equilibrio están sujetas a errores, pequeños o grandes, ya sean debidos a la técnica utilizada o al mismo proceso de medida.

Los errores grandes pueden encontrarse simplemente por representación gráfica de las variables medidas. Una dispersión grande del hábito de los restantes valores, es indicativo, sin duda, de que un valor está mal medido. Sin



embargo, un ajuste de todos los valores a una determinada ley o curva, no es una garantía de la consistencia de dichos valores. Simplemente, un error sistemático no se reflejaría en una prueba de este tipo.

La consistencia de datos hay que buscarla, en el cumplimiento por los valores experimentales, como variables termodinámicas que son, de unas relaciones de este tipo con validez universal. Este es el camino que se ha seguido y que a continuación se detalla.

#### 4.5.1.- Método gráfico

La ecuación de Gibbs-Duhem aplicada a funciones de exceso de sistemas formados por dos componentes líquidos, establece que:

$$x_1 \left( \frac{\partial \mu_1^E}{\partial x_1} \right)_{T,P} + x_2 \left( \frac{\partial \mu_2^E}{\partial x_1} \right)_{T,P} = 0 \quad (4.44)$$

La aplicación directa de esta ecuación es engorrosa ya que implicaría o bien un ajuste de los valores de  $\mu^E$  para obtener una ecuación del tipo  $\mu^E = \mu^E(x)$  o la representación de  $\mu^E$  frente a  $x$  y posterior obtención del valor de las derivadas por el cálculo gráfico de las pendientes de las tangentes a la curva, lo que es bastante impreciso.

Para evitar estos inconvenientes Redlich, O. y Kistir, A.T. <sup>(38)</sup> idearon un método que se reduce al cálculo de un área.

Partiendo de la expresión para  $G^E$

$$G^E = x_1 \mu_1^E + x_2 \mu_2^E$$

se llega a:

$$\int_0^1 (\mu_1^E - \mu_2^E) dx_1 = 0 \quad (4.45)$$

En la deducción de (4.45) a partir de (4.43) está implicada la ecuación (4.44) y por tanto si una serie de valores experimentales, a partir de los cuales se calcula primero  $\mu_1^E$  y  $\mu_2^E$  y luego se representa su diferencia frente a  $x_1$ , son tales que el área encerrada entre esta curva y el eje de abscisas, teniendo en cuenta el signo de las áreas, es cero, puede decirse que son termodinámicamente consistentes, ya que derivando (4.43)

$$\left( \frac{\partial G^E}{\partial x_1} \right)_{T,p} = \mu_1^E - \mu_2^E + \left\{ x_1 \left( \frac{\partial \mu_1^E}{\partial x_1} \right)_{T,p} + x_2 \left( \frac{\partial \mu_2^E}{\partial x_1} \right)_{T,p} \right\} \quad (4.46)$$

pero la expresión entre paréntesis es (4.44) y por tanto

$$\left( \frac{\partial G^E}{\partial x_1} \right)_{T,p} = \mu_1^E - \mu_2^E \quad (4.47)$$

Integrando en todo el intervalo

$$\int_0^1 dG^E = \int_0^1 (\mu_1^E - \mu_2^E) dx_1 = \{G^E(x)\}_0^1 = 0 \quad (4.48)$$

ya que  $G^E(1) = 0$  y  $G^E(0) = 0$

#### 4.5.2.- Método analítico

En todo el trabajo experimental, en la medida de los sistemas citados, se ha determinado en el equilibrio y a temperatura constante, la presión total,  $p$ , y las composiciones de las fases líquida,  $x_1$  y vapor,  $y_1$  y por deducción las presiones parciales  $p_1$  y  $p_2$ . En realidad desde el punto de vista termodinámico se determina una variable de más, ya que ha de cumplirse la expresión de Duhem-Margules:

$$(1-x_2) \left( \frac{\partial \ln p_1}{\partial x_2} \right)_T + x_2 \left( \frac{\partial \ln p_2}{\partial x_2} \right)_T = 0 \quad (4.49)$$

que relaciona la composición del líquido con la presión total o parciales.

Esto va a servir para calcular una de las variables, en este caso  $y_1$ , a partir de valores de  $p$  y  $x$  y compararla con la determinada experimentalmente. La buena concordancia entre los valores  $y_1$  (calculada) e  $y_1$  (experimental) impone una prueba de consistencia.

El método a seguir está basado en el de BARKER<sup>(39)</sup> y tiene el siguiente desarrollo:

La energía libre de exceso:

$$G^E = x_1 \mu_1^E + x_2 \mu_2^E = x_1 x_2 (a + b(x_1 - x_2) + c(x_1 - x_2)^2 + \dots) \quad (4.50)$$

puede expresarse por esta ecuación con la precisión que se desee, con tal de elegir el suficiente número de términos.

Los potenciales de exceso tienen por expresión:

$$\mu_1^E = RT \ln \gamma_1 = RT \ln \frac{p y_1}{p_1^0 x_1} + (p_1^0 - p)(v_1^0 - B_{11}) + p y_2^2 \delta_{12} \quad (4.51)$$

$$\mu_2^E = RT \ln \gamma_2 = RT \ln \frac{p y_2}{p_2^0 x_2} + (p_2^0 - p)(v_2^0 - B_{22}) + p y_1^2 \delta_{12} \quad (4.52)$$

De (4.51) y (4.52) se deduce:

$$p y_1 = p_1^0 x_1 \gamma_1 \exp \left( \frac{(p - p_1^0)(v_1^0 - B_{11})}{RT} - \frac{p \delta_{12} y_2^2}{RT} \right) \quad (4.53)$$

$$p y_2 = p_2^0 x_2 \gamma_2 \exp \left( \frac{(p - p_2^0)(v_2^0 - B_{22})}{RT} - \frac{p \delta_{12} y_1^2}{RT} \right) \quad (4.54)$$

Sumando:

$$p = \gamma_1 p_1' + \gamma_2 p_2' \quad (4.55)$$

donde:

$$p_1' = x_1 p_1^0 \exp \left( \frac{(p - p_1^0)(v_1^0 - B_{11})}{RT} - \frac{p \delta_{12} y_2^2}{RT} \right) \quad (4.56)$$

$$p_2' = x_2 p_2^0 \exp \left( \frac{(p - p_2^0)(v_2^0 - B_{22})}{RT} - \frac{p \delta_{12} y_1^2}{RT} \right) \quad (4.57)$$

La ecuación (4.50) implica que:

$$\ln \gamma_1 = A_{11} + B_{m1} + C_{n1} + \dots \quad (4.58)$$

$$\ln \gamma_2 = A_{12} + B_{m2} + C_{n2} + \dots$$

donde:

$$l_1 = x_2^2 ; m_1 = -x_2^2(1-4x_1) ; n_1 = x_2^2(1-8x_1+12x_1^2) \quad (4.59)$$

$$l_2 = x_1^2 ; m_2 = +x_1^2(1-4x_2) ; n_2 = x_1^2(1-8x_2+12x_2^2)$$

y:

$$A = \frac{a}{RT} \quad B = \frac{b}{RT} \quad C = \frac{c}{RT} \quad (4.60)$$

Los valores de A, B y C se determinan por un proceso de sucesivas aproximaciones. La primera consiste en suponer que la solución se comporta como si fuese ideal, es decir B=0, C=0 y despreciar las correcciones por no idealidad de la fase vapor. Entonces A viene dado por:

$$A = 4 \ln \frac{2p^*}{p_1 + p_2} \quad (4.61)$$

donde  $p^*$  es la presión de vapor de la mezcla cuando  $x_1=x_2=1/2$ , y que se puede estimar graficamente del diagrama presión-composición. Utilizando este valor de A, se calculan aproximadamente las concentraciones en la fase vapor y que son lo suficiente aproximadas para utilizarlas en el término de corrección  $p\delta_{12}y^2/RT$  de las ecuaciones (4.56) y (4.57).

Se calculan  $p_1'$  y  $p_2'$  para los valores experimentales de composición del líquido. Utilizando la primera aproximación de A se calculan  $\gamma_1$  y  $\gamma_2$  por las ecuaciones (4.58), p por (4.55)  $\Delta p = p_{\text{exp}} - p_{\text{cal}}$ . y las derivadas.

$$dp/dA = l_1 \gamma_1 p_1' + l_2 \gamma_2 p_2'$$

$$dp/dB = m_1 \gamma_1 p_1' + m_2 \gamma_2 p_2' \quad (4.62)$$

$$dp/dc = n_1 \gamma_1 P_1^i + n_2 \gamma_2 P_2^i \quad (4.62)$$

Se determinan las ecuaciones de A, B y C,  $\delta A$ ,  $\delta B$  y  $\delta C$  que hacen tender a cero los  $\Delta p$ , ajustando por mínimos cuadrados la ecuación

$$(dp/dA)\delta A + (dp/dB)\delta B + (dp/dC)\delta C = \Delta p \quad (4.63)$$

esto es, se resuelve el sistema:

$$\delta A \sum (dp/dA)^2 + \delta B \sum (dp/dA)(dp/dB) + \delta C \sum (dp/dA)(dp/dC) = \sum \Delta p (dp/dA)$$

$$\delta A \sum (dp/dA)(dp/dB) + \delta B \sum (dp/dB)^2 + \delta C \sum (dp/dB)(dp/dC) = \sum \Delta p (dp/dB) \quad (4.64)$$

$$\delta A \sum (dp/dA)(dp/dC) + \delta B \sum (dp/dB)(dp/dC) + \delta C \sum (dp/dC)^2 = \sum \Delta p (dp/dC)$$

Las sumas se extienden a todos los valores experimentales. Sumando las variaciones a los valores de A, B y C, se obtienen nuevas constantes. Se procede así, sucesivas veces hasta que los valores de A, B y C no cambien de forma significativa.

Todos los cálculos han sido realizados en una calculadora IBM-7070 y el tipo de programación utilizado, FORTRAN IV.

#### 4.6.- Resultados experimentales del sistema Ciclohexano (1) + Benceno (2). 70°C.

Se ha escogido este sistema para la comprobación de la técnica experimental, por ser uno de los más medidos en la bibliografía.

A continuación se darán las explicaciones correspondientes a la manera de proceder en el cálculo de cada una de

las magnitudes de dicho sistema y, para los restantes, únicamente se indicarán los resultados obtenidos mediante tablas y gráficos, puesto que el procedimiento a seguir ha sido el mismo para todos ellos, exceptuando el sistema n-heptano(1)+ciclohexano(2) que la determinación de la fracción molar en vez de realizarse por refractometría se ha hecho por picnometría, no obstante en ese apartado se darán las explicaciones oportunas.

#### 4.6.1.- Mezclas de composición conocida

Para su preparación se procedió de la forma indicada en el apartado 2.5.2., utilizando los matraces de mezcla, cuyas características se expresan en la tabla 2.6. Una vez preparadas dichas mezclas, se procedió a determinar su índice de refracción en el refractómetro mencionado en el párrafo 2.4.3. Todas las medidas de índices de refracción, tanto de las sustancias puras como de las mezclas, se han realizado a 30°C.

De esta manera se dispone de una tabla de valores, índice de refracción-fracción molar, a través de los cuales se calcula el índice de refracción de exceso,  $n^E$ , dado por la fórmula (4.14). Dichos valores se encuentran en la parte superior de la tabla 4.1 y se hallan representados gráficamente en la figura 4.1.

Como puede verse en dicha figura, se han hecho dos tipos distintos de representaciones. En la parte derecha, se han representado los valores de índice de refracción,  $n$ , frente a la fracción molar,  $x_1$ , ajustando estos datos a un polinomio de la forma:

$$n = \sum_{i=0}^n A_i x_1^i \quad (4.65)$$

En la parte inferior de la tabla 4.1, se dan los valores de estos coeficientes y las desviaciones standard, para los distintos grados del polinomio; en la tabla 4.2 se dan en primer lugar los valores calculados del ajuste y a continuación las desviaciones que presentan los valores experimentales respecto a los calculados.

En la parte izquierda de la citada figura, se han representado los valores de  $n^E$  frente a  $x_1$ . Dichos valores se han ajustado a una serie del tipo:

$$n^E = x_1 x_2 \sum_{i=0}^n A_i (x_1 - x_2)^i \quad (4.66)$$

Los valores de estos coeficientes vienen dados en la tabla 4.3, junto con las desviaciones standard y los valores del índice de refracción de exceso calculados del ajuste, para cada uno de los distintos grados del polinomio.

En el caso del ajuste de  $n$  frente a  $x_1$ , se ha escogido el polinomio de cuarto grado y en el caso de  $n^E$  frente a  $x_1$  el de grado dos, debido a que en esos grados las desviaciones standard que presentaban ambos ajustes era menor. Los ajustes utilizados se encuentran enmarcados en negro en sus respectivas tablas para este sistema y, para los restantes solamente se introducen los valores y coeficientes de los ajustes utilizados en cada caso.

En las representaciones gráficas las líneas de trazo continuo corresponden a los valores calculados de los ajustes y los círculos negros a los valores experimentales.



#### 4.6.2.- Presiones de vapor

Haciendo uso de los coeficientes de los ajustes anteriores de las mezclas de composición conocida, se relacionó el índice de refracción de las fases líquida y de vapor con la fracción molar, comprobándose que los resultados eran muy similares. Por lo tanto todos los cálculos se han realizado a partir del primer ajuste, es decir del que relaciona directamente el índice de refracción con la fracción molar.

No obstante, para todos los demás sistemas, exceptuando el sistema o-xileno(1)+tolueno(2) que daba un índice de refracción de exceso demasiado pequeño, se han seguido efectuando los dos ajustes, aunque solamente se haya utilizado uno de ellos, para tener mayor certeza en los datos de las mezclas de fracción molar conocida.

En la tabla 4.4 se reseñan los valores obtenidos para las fracciones molares de las fases líquida y vapor,  $x_1$  e  $y_1$ , calculadas por el procedimiento anterior, las presiones de vapor medidas experimentalmente,  $p$ , y las presiones parciales de ambos componentes,  $p_1$  y  $p_2$ .

En la figura 4.2 se representa el diagrama presión composición, así como las presiones parciales del sistema. En la figura 4.3 se han representado nuestros valores experimentales de presión frente a la fracción molar junto con los obtenidos por Scatchard<sup>(40)</sup> y Cheda<sup>(35)</sup>, en una escala que permite apreciar con mayor sensibilidad las posibles desviaciones que pueda haber entre las distintas medidas.

#### 4.6.3.- Función de Gibbs de exceso

A partir de los datos anteriores y con los valores

de las constantes que figuran en la tabla 3.8 se ha procedido al cálculo de la función de Gibbs de exceso a 70°C por aplicación de la ecuación (4.43). En la tabla 4.5 se indican los potenciales químicos de exceso y los valores de dicha función para cada una de las fracciones molares.

Los valores experimentales se han ajustado a un polinomio del tipo:

$$G^E = x_1 x_2 \sum_{i=0}^n A_i (x_1 - x_2)^i \quad (4.67)$$

En la tabla 4.6 figuran los valores de estos coeficientes junto con las desviaciones standard, al igual que los valores calculados del ajuste para los distintos grados del polinomio. En cada caso se ha escogido aquel polinomio que se ajustaba más a los resultados experimentales y daba una desviación standard más pequeña, encontrándose dicho ajuste enmarcado en negro en las respectivas tablas.

En la figura 4.4 se han representado nuestros valores experimentales de  $G^E$  frente a  $x_1$  junto con los obtenidos por Scatchard y Cheda. Como puede observarse la concordancia es bastante buena. En este gráfico, la línea en trazo continuo corresponde al ajuste de tercer grado y los puntos a los valores experimentales y bibliográficos.

#### 4.6.4.- Consistencia termodinámica de datos

##### 4.6.4.1.- Método gráfico

Siguiendo el procedimiento descrito en el párrafo 4.5.1, se han representado los valores de  $(\mu_1^E - \mu_2^E)$ , expuestos en la tabla 4.5 frente a la fracción molar (figura 4.5).

Igualmente se han representado los valores de Scatchard y Cheda.

Los valores experimentales se han ajustado a un polinomio de la forma:

$$(\mu_1^E - \mu_2^E) = \sum_{i=0}^3 A_i x_1^i \quad (4.68)$$

Las dos áreas  $A_1$  (superior) y  $A_2$  (inferior) se han calculado por la fórmula de Simpson para los tres grados del polinomio. Escogiéndose en cada caso el polinomio que daba menor porcentaje en la diferencia de dichas áreas.

En la siguiente tabla se dan los valores obtenidos de  $A_1$  y  $A_2$  para el polinomio del primer grado de nuestros datos y los bibliográficos.

TABLA 4.7

Prueba de consistencia de los potenciales químicos

Autor	J.mol <sup>-1</sup>		$\left( \frac{ A_1 - A_2 }{A_1 + A_2} \right) \cdot 100$
	$A_1$	$A_2$	
Este trabajo	257,66	255,94	0,34
Scatchard <sup>(40)</sup>	246,38	259,03	2,50
Cheda <sup>(35)</sup>	267,56	262,20	1,01

#### 4.6.4.2.- Método analítico

Como ya se ha explicado anteriormente está basado en el método de Barker<sup>(39)</sup>. En las tablas 4.8, 4.9, 4.10 y 4.11 pueden verse los valores de  $G^E$  calculados de esta manera para los distintos grados del polinomio. En las mismas tablas se dan los valores de:  $\Delta y$ ,  $\Delta p$  y  $\Delta G^E$ . Todos los incrementos se refieren a las diferencias entre los valores experimentales y los calculados por este procedimiento.

Los valores de esos incrementos son un criterio más de la bondad de las medidas experimentales.

En la tabla 4.12 se dan los valores obtenidos por Scatchard y Cheda, respectivamente, utilizando este mismo método. Solo se introduce el polinomio de tercer grado por ser el que presenta menores desviaciones standard de esos incrementos, el criterio a seguir en los restantes sistemas ha sido el mismo.

Por comparación de los valores calculados a partir de nuestros datos experimentales y los calculados a partir de los bibliográficos y con todo lo expuesto anteriormente, se puede afirmar que la técnica es correcta y suministra valores termodinámicamente consistentes.

Se procederá ahora al cálculo de errores y puesto que se ha escogido este sistema para la comprobación de la técnica experimental se realizará el desarrollo de los mismos para dicho sistema a modo de ejemplo, y a una fracción molar de la fase líquida,  $x_1 = 0,5$ .

TABLA 4.1

SISTEMA

CICLOHEXANO(1) + BENCENO(2)

MEZCLAS DE COMPOSICION CONOCIDA

TEMPERATURA = 30.00 C

VALORES EXPERIMENTALES

Nº	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	n	n <sup>E</sup>
			1.49465	
1	0.0373	0.9627	1.49083	-0.00106
2	0.0729	0.9271	1.48718	-0.00208
3	0.1117	0.8883	1.48335	-0.00305
4	0.1480	0.8520	1.47983	-0.00389
5	0.1648	0.8352	1.47825	-0.00422
6	0.2073	0.7927	1.47433	-0.00500
7	0.2201	0.7799	1.47329	-0.00510
8	0.2603	0.7397	1.46959	-0.00583
9	0.3126	0.6874	1.46511	-0.00645
10	0.3548	0.6452	1.46172	-0.00672
11	0.4203	0.5797	1.45630	-0.00730
12	0.4665	0.5335	1.45286	-0.00732
13	0.4709	0.5291	1.45262	-0.00724
14	0.4993	0.5007	1.45047	-0.00729
15	0.5151	0.4849	1.44953	-0.00706
16	0.5405	0.4595	1.44773	-0.00699
17	0.6661	0.3339	1.43926	-0.00618
18	0.7364	0.2636	1.43500	-0.00524
19	0.8029	0.1971	1.43120	-0.00413
20	0.8205	0.1795	1.43010	-0.00393
21	0.8667	0.1333	1.42768	-0.00294
22	0.9347	0.0653	1.42413	-0.00146
			1.42077	

AJUSTE POR MINIMOS CUADRADOS DE DATOS EXPERIMENTALES DE n

COEF	GRADO DEL POLINOMIO				
	UNO	DOS	TRES	CUATRO	CINCO
A <sub>0</sub>	1.49011	1.49445	1.49472	1.49466	1.49466
A <sub>1</sub>	-0.07404	-0.10257	-0.10622	-0.10482	-0.10493
A <sub>2</sub>		0.02929	0.03892	0.03231	0.03317
A <sub>3</sub>			-0.00656	0.00394	0.00151
A <sub>4</sub>				-0.00530	-0.00250
A <sub>5</sub>					-0.00113
α	0.00233	0.00015	0.00007	0.00006	0.00006

# VALORES CALCULADOS DEL AJUSTE

## GRADO DEL POLINOMIO

$x_1$	UNO	DOS	TRES	CUATRO	CINCO
.	. 9	1.4 445	1.49472	. 466	1.49466
0.0500	1.48641	1.48940	1.48951	1.48950	1.48950
0.1000	1.48271	1.48449	1.48448	1.48450	1.48450
0.1500	1.47901	1.47973	1.47964	1.47967	1.47967
0.2000	1.47531	1.47511	1.47498	1.47501	1.47501
0.2500	1.47161	1.47064	1.47050	1.47052	1.47052
0.3000	1.46790	1.46632	1.46618	1.46619	1.46619
0.3500	1.46420	1.46214	1.46203	1.46202	1.46202
0.4000	1.46050	1.45811	1.45804	1.45802	1.45802
0.4500	1.45680	1.45423	1.45420	1.45418	1.45418
0.5000	1.45310	1.45049	1.45052	1.45049	1.45049
0.5500	1.44940	1.44690	1.44698	1.44695	1.44695
0.6000	1.44569	1.44345	1.44358	1.44356	1.44356
0.6500	1.44199	1.44015	1.44032	1.44031	1.44031
0.7000	1.43829	1.43700	1.43719	1.43720	1.43720
0.7500	1.43459	1.43400	1.43418	1.43421	1.43420
0.8000	1.43089	1.43114	1.43129	1.43133	1.43133
0.8500	1.42718	1.42843	1.42852	1.42856	1.42856
0.9000	1.42348	1.42586	1.42586	1.42589	1.42589
0.9500	1.41978	1.42344	1.42331	1.42330	1.42330
1.0000	1.41608	1.42117	1.42085	1.42079	1.42079

$x_1$	$n_{exp} - n_{cal}$				
0.	0.00454	0.00020	-0.00007	-0.00001	-0.00001
0.0373	0.00348	0.00016	0.00002	0.00003	0.00004
0.0729	0.00246	0.00005	-0.00000	-0.00001	-0.00001
0.1117	0.00151	-0.00001	0.00002	-0.00001	-0.00001
0.1480	0.00067	-0.00008	-0.00000	-0.00003	-0.00003
0.1648	0.00034	-0.00009	0.00001	-0.00003	-0.00003
0.2073	-0.00044	-0.00012	0.00001	-0.00001	-0.00001
0.2201	-0.00053	-0.00001	0.00013	0.00011	0.00011
.2503	-0.00125	-0.00015	-0.00000	-0.00002	-0.00002
.3126	-0.00186	-0.00014	-0.00001	-0.00001	-0.00001
.3548	-0.00213	-0.00003	0.00008	0.00009	0.00009
.4203	-0.00270	-0.00022	-0.00016	-0.00014	-0.00014
.4665	-0.00272	-0.00012	-0.00011	-0.00008	-0.00008
.4709	-0.00263	-0.00003	-0.00003	0.00000	0.00000
.4993	-0.00268	-0.00007	-0.00010	-0.00007	-0.00007
.5151	-0.00245	0.00014	0.00009	0.00012	0.00013
.5405	-0.00237	0.00016	0.00009	0.00012	0.00012
.6661	-0.00154	0.00014	-0.00004	-0.00004	-0.00003
.7364	-0.00060	0.00020	0.00002	-0.00001	-0.00001
.8029	0.00053	0.00022	0.00007	0.00003	0.00003
.8205	0.00073	0.00009	-0.00004	-0.00008	-0.00008
.8667	0.00173	0.00013	0.00006	0.00002	0.00002
.9347	0.00322	-0.00004	0.00005	0.00004	0.00004
.0000	0.00469	-0.00040	-0.00008	-0.00002	-0.00002

TABLA 4.3

SISTEMA

CICLOHEXANO(1) + BENCENO(2)

TEMPERATURA = 30.00 C

AJUSTE POR MINIMOS CUADRADOS DE DATOS EXPERIMENTALES DE  $n^E$

COEF	GRADO DEL POLINOMIO				
	UNO	DOS	TRES	CUATRO	CINCO
A <sub>0</sub>	-0.02839	-0.02898	-0.02899	-0.02881	-0.02883
A <sub>1</sub>	0.00325	0.00343	0.00340	0.00315	0.00290
A <sub>2</sub>		0.00202	0.00203	-0.00024	-0.00012
A <sub>3</sub>			0.00007	0.00062	0.00181
A <sub>4</sub>				0.00319	0.00302
A <sub>5</sub>					-0.00119
$\sigma$	0.00010	0.00007	0.00007	0.00007	0.00007

VALORES CALCULADOS DEL AJUSTE

x <sub>1</sub>	GRADO DEL POLINOMIO				
	UNO	DOS	TRES	CUATRO	CINCO
0.05	-0.00149	-0.00145	-0.00145	-0.00143	-0.00143
0.10	-0.00279	-0.00274	-0.00274	-0.00274	-0.00275
0.15	-0.00391	-0.00388	-0.00388	-0.00390	-0.00390
0.20	-0.00485	-0.00485	-0.00485	-0.00488	-0.00488
0.25	-0.00563	-0.00566	-0.00566	-0.00569	-0.00568
0.30	-0.00624	-0.00631	-0.00631	-0.00631	-0.00631
0.35	-0.00668	-0.00679	-0.00679	-0.00677	-0.00676
0.40	-0.00697	-0.00710	-0.00710	-0.00707	-0.00706
0.45	-0.00711	-0.00725	-0.00725	-0.00721	-0.00721
0.50	-0.00710	-0.00725	-0.00725	-0.00720	-0.00721
0.55	-0.00695	-0.00708	-0.00709	-0.00705	-0.00706
0.60	-0.00666	-0.00677	-0.00677	-0.00676	-0.00678
0.65	-0.00624	-0.00632	-0.00632	-0.00634	-0.00635
0.70	-0.00569	-0.00573	-0.00573	-0.00577	-0.00578
0.75	-0.00502	-0.00502	-0.00502	-0.00507	-0.00507
0.80	-0.00423	-0.00419	-0.00419	-0.00423	-0.00423
0.85	-0.00333	-0.00326	-0.00326	-0.00328	-0.00328
0.90	-0.00232	-0.00224	-0.00224	-0.00223	-0.00223
0.95	-0.00121	-0.00115	-0.00115	-0.00112	-0.00113

6,0

1,48

10<sup>3</sup> 4,0  
n<sub>D</sub>

1,46

$$n^E = x_1 x_2 \sum_{i=0}^2 A_i (x_1 - x_2)^i$$

$$n = \sum_{i=0}^4 A_i x_1^i$$

n<sub>D</sub>

$$A_0 = -0,02898$$

$$A_0 = 1,49466$$

$$A_1 = 0,00343$$

$$A_1 = -0,10482$$

1,44

$$A_2 = 0,00202$$

$$A_2 = 0,03231$$

$$A_3 = 0,00394$$

$$A_4 = -0,00530$$

1,42

0

0,2

0,4

0,6

0,8

1

0

0,2

0,4

0,6

0,8

1

x<sub>1</sub>

x<sub>2</sub>

FIG. 4. 1.—CICLOHEXANO (1) + BENCENO (2) 30,00 °C



TABLA 4.4

PRESIONES DE VAPOR (mm. de Hg)

CICLOHEXANO(1) + BENCENO(2)

TEMPERATURA = 70.0 C

$x_1$	$y_1$	$P$	$P_1$	$P_2$
0.0812	0.1086	569.35	61.83	507.52
0.1151	0.1469	575.64	84.56	491.08
0.1432	0.1777	579.88	103.04	476.84
0.2112	0.2452	588.16	144.22	443.94
0.2452	0.2788	591.14	164.81	426.33
0.2511	0.2843	591.94	168.29	423.65
0.2680	0.2994	593.10	177.57	415.53
0.2994	0.3261	595.73	194.27	401.46
0.3078	0.3332	595.93	198.56	397.37
0.3375	0.3594	598.02	214.93	383.09
0.3579	0.3755	598.64	224.79	373.85
0.3898	0.4043	599.53	242.39	357.14
0.4043	0.4149	599.94	248.92	351.02
0.4909	0.4876	600.33	292.72	307.61
0.5103	0.5035	600.22	302.21	298.01
0.5402	0.5291	599.07	316.97	282.10
0.5507	0.5368	598.85	321.46	277.39
0.5684	0.5525	598.38	330.60	267.78
0.5811	0.5631	597.84	336.64	261.20
0.6012	0.5802	597.48	346.66	250.82
0.6348	0.6076	594.89	361.46	233.43
0.6539	0.6263	593.39	371.64	221.75
0.7238	0.6893	588.34	405.54	182.80
0.7395	0.7034	586.93	412.85	174.08
0.7895	0.7509	581.60	436.72	144.88
0.8137	0.7776	578.25	449.65	128.60
0.8532	0.8182	573.74	469.43	104.31
0.8784	0.8463	569.90	482.31	87.59
0.9557	0.9388	554.00	520.10	33.90

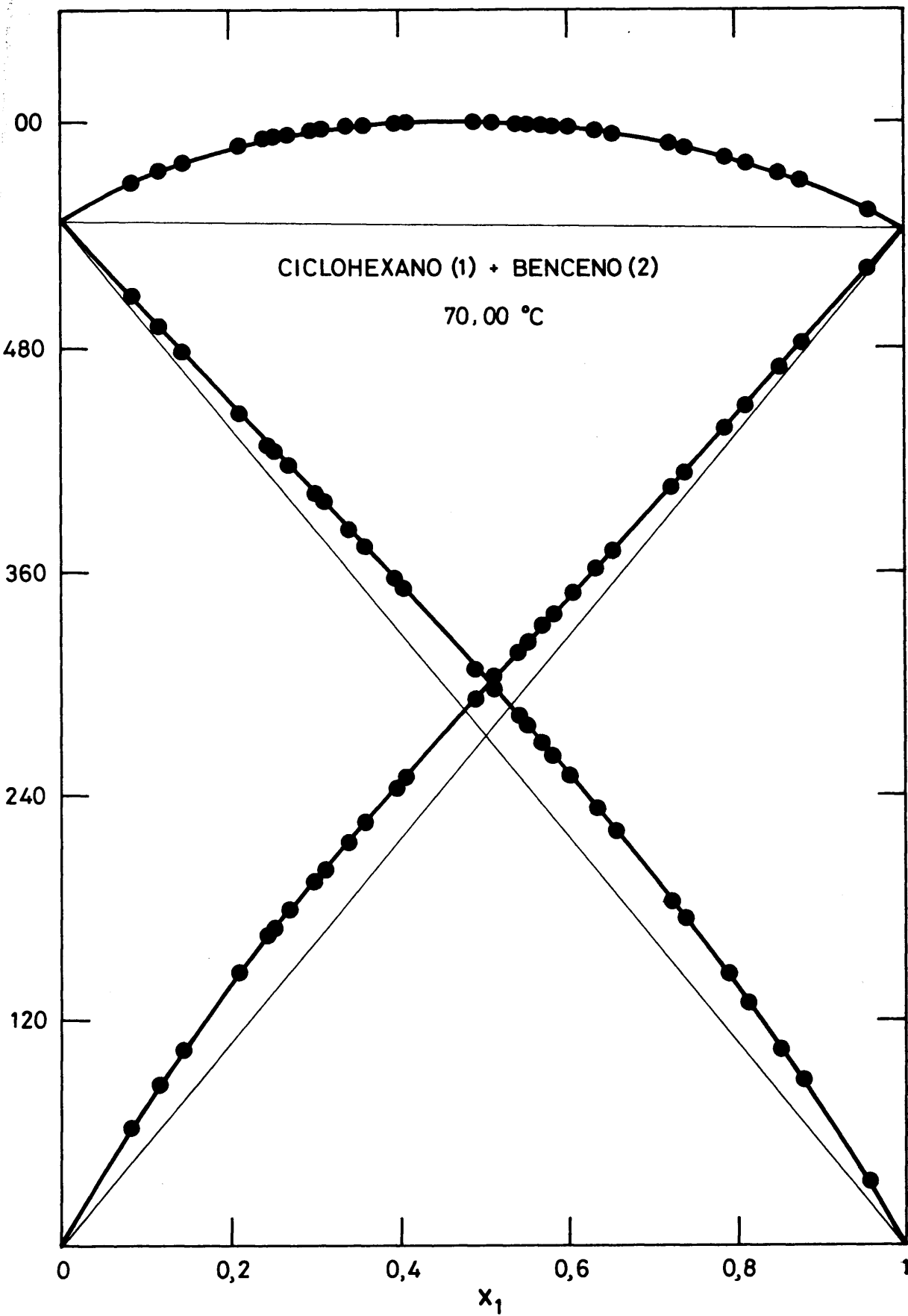


FIG. 4. 2

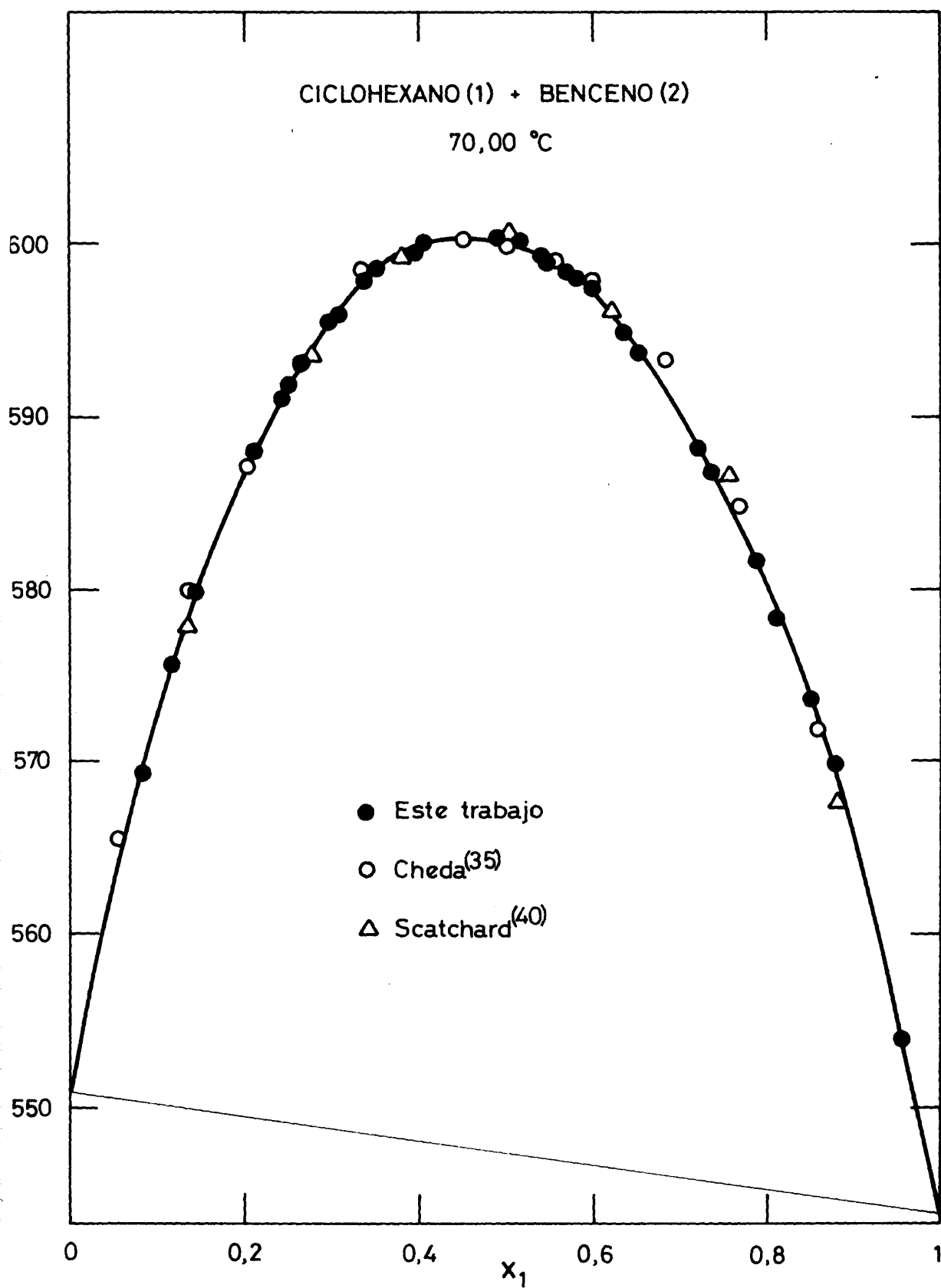


FIG. 4. 3

TABLA 4.5

SISTEMA

CICLOHEXANO(1) + BENCENO(2)

TEMPERATURA = 70.00 C

$V_1 = 115.249$      $B_{11} = -1163.0$   
 $V_2 = 94.692$      $B_{22} = -1036.0$   
                       $B_{12} = -1098.3$

VALORES EXPERIMENTALES (J/mol)

$x_1$	$y_1$	P	$\mu_1^E$	$\mu_2^E$	$\mu_1^E - \mu_2^E$	$G^E$
0.0000		550.81				
0.0812	0.1086	569.35	956.37	5.28	951.09	82.51
0.1151	0.1469	575.64	853.11	17.64	835.46	113.80
0.1432	0.1777	579.88	793.16	25.10	768.06	135.08
0.2112	0.2452	588.16	642.22	55.86	586.37	179.70
0.2452	0.2788	591.14	596.65	65.62	531.04	195.83
0.2511	0.2843	591.94	588.27	69.90	518.37	200.06
0.2680	0.2994	593.10	555.47	79.59	475.88	207.13
0.2994	0.3261	595.73	495.26	106.05	389.21	222.58
0.3078	0.3332	595.93	478.70	111.18	367.52	224.30
0.3375	0.3594	598.02	441.47	131.61	309.87	236.19
0.3579	0.3755	598.64	401.91	151.08	250.83	240.85
0.3898	0.4043	599.53	373.24	165.87	207.37	246.70
0.4043	0.4149	599.94	344.76	185.14	159.61	249.68
0.4909	0.4876	600.33	253.46	256.60	-3.15	255.06
0.5103	0.5035	600.22	233.92	277.01	-43.09	255.02
0.5402	0.5291	599.07	207.68	300.42	-92.74	250.33
0.5507	0.5368	598.85	192.97	318.28	-125.31	249.27
0.5684	0.5525	598.38	182.80	332.40	-149.60	247.37
0.5811	0.5631	597.84	171.49	346.72	-175.23	244.90
0.6012	0.5802	597.48	158.16	371.44	-213.28	243.22
0.6348	0.6076	594.89	122.71	417.98	-295.27	230.54
0.6539	0.6263	593.39	117.66	424.95	-307.29	224.02
0.7238	0.6893	588.34	77.83	518.24	-440.41	199.48
0.7395	0.7034	586.93	67.78	546.07	-478.29	192.37
0.7895	0.7509	581.60	42.43	630.94	-588.51	166.31
0.8137	0.7776	578.25	40.06	639.94	-599.87	151.82
0.8532	0.8182	573.74	28.46	723.03	-694.58	130.42
0.8784	0.8463	569.90	23.24	762.74	-739.50	113.16
0.9557	0.9388	554.00	0.53	938.04	-937.51	42.06
1.0000		543.77				

**TABLA 4.6**

SISTEMA

CICLOHEXANO(1) + BENCENO(2)

TEMPERATURA = 70.00 C

AJUSTE POR MINIMOS CUADRADOS DE DATOS EXPERIMENTALES DE  $G^E$

COEF	GRADO DEL POLINOMIO				
	UNO	DOS	TRES	CUATRO	CINCO
A <sub>0</sub>	1034.89	1017.38	1017.46	1012.91	1016.21
A <sub>1</sub>	-57.87	-59.99	-65.13	-66.38	-113.33
A <sub>2</sub>		74.86	74.05	132.18	86.59
A <sub>3</sub>			11.24	17.57	296.32
A <sub>4</sub>				-84.73	-8.75
A <sub>5</sub>					-313.40
$\sigma$	3.46	1.80	1.72	1.88	1.59

VALORES CALCULADOS DEL AJUSTE

X <sub>1</sub>	GRADO DEL POLINOMIO				
	UNO	DOS	TRES	CUATRO	CINCO
0.05	51.63	53.77	53.57	52.79	54.70
0.10	97.31	100.19	100.01	99.62	99.87
0.15	137.11	139.75	139.67	139.97	138.58
0.20	171.14	172.85	172.92	173.69	171.94
0.25	199.47	199.89	200.09	200.93	200.01
0.30	222.19	221.20	221.47	222.04	222.48
0.35	239.39	237.08	237.36	237.41	239.03
0.40	251.15	247.77	248.00	247.49	249.61
0.45	257.57	253.47	253.61	252.66	254.46
0.50	258.72	254.34	254.36	253.23	254.05
0.55	254.70	250.50	250.39	249.38	248.99
0.60	245.60	242.01	241.80	241.18	239.82
0.65	231.49	228.89	228.61	228.56	226.86
0.70	212.47	211.12	210.83	211.36	210.05
0.75	188.62	188.64	188.40	189.31	188.98
0.80	160.03	161.33	161.19	162.16	162.86
0.85	126.78	129.04	129.03	129.65	130.84
0.90	88.97	91.56	91.67	91.68	92.38
0.95	46.68	48.64	48.78	48.33	47.95

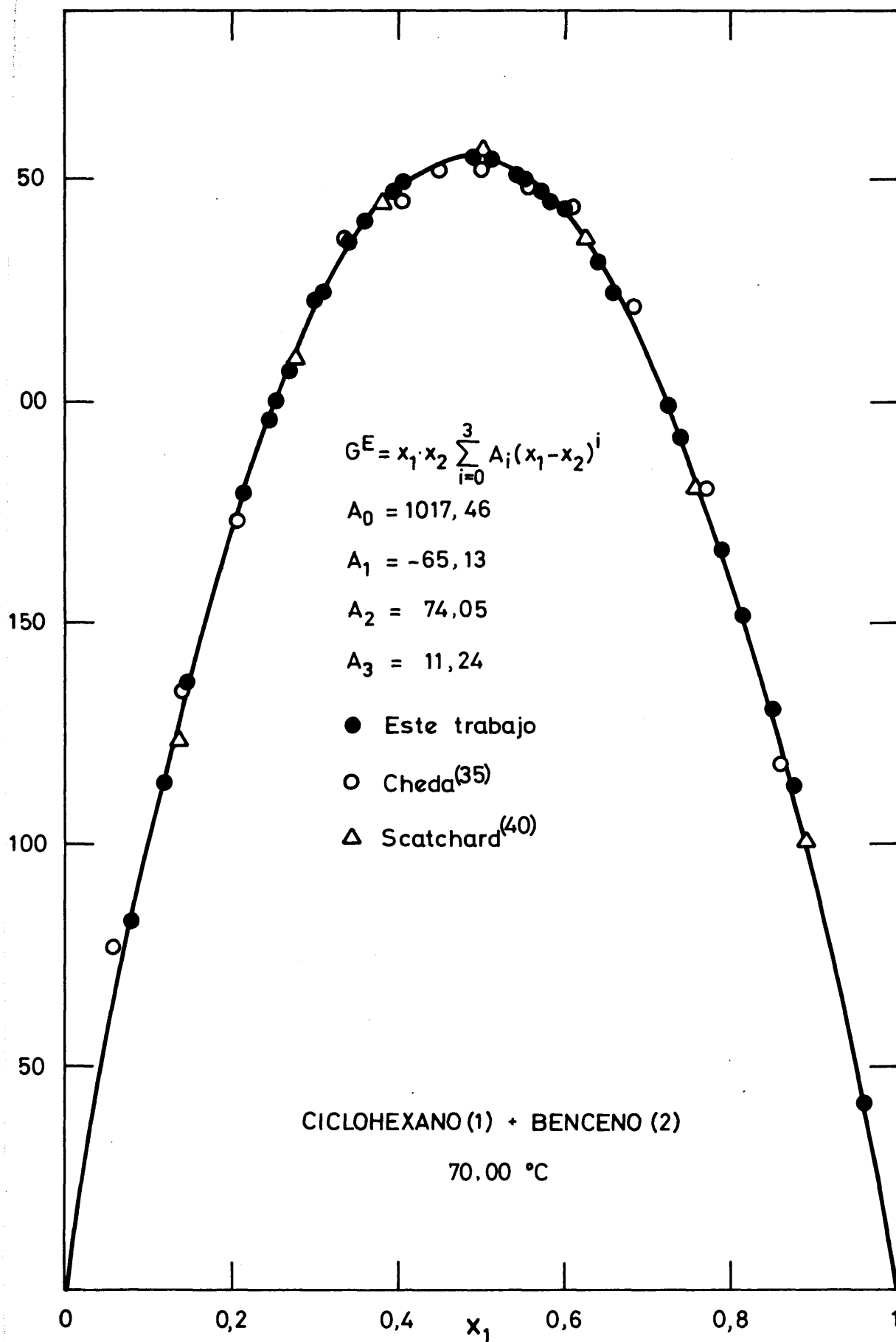


FIG. 4.4

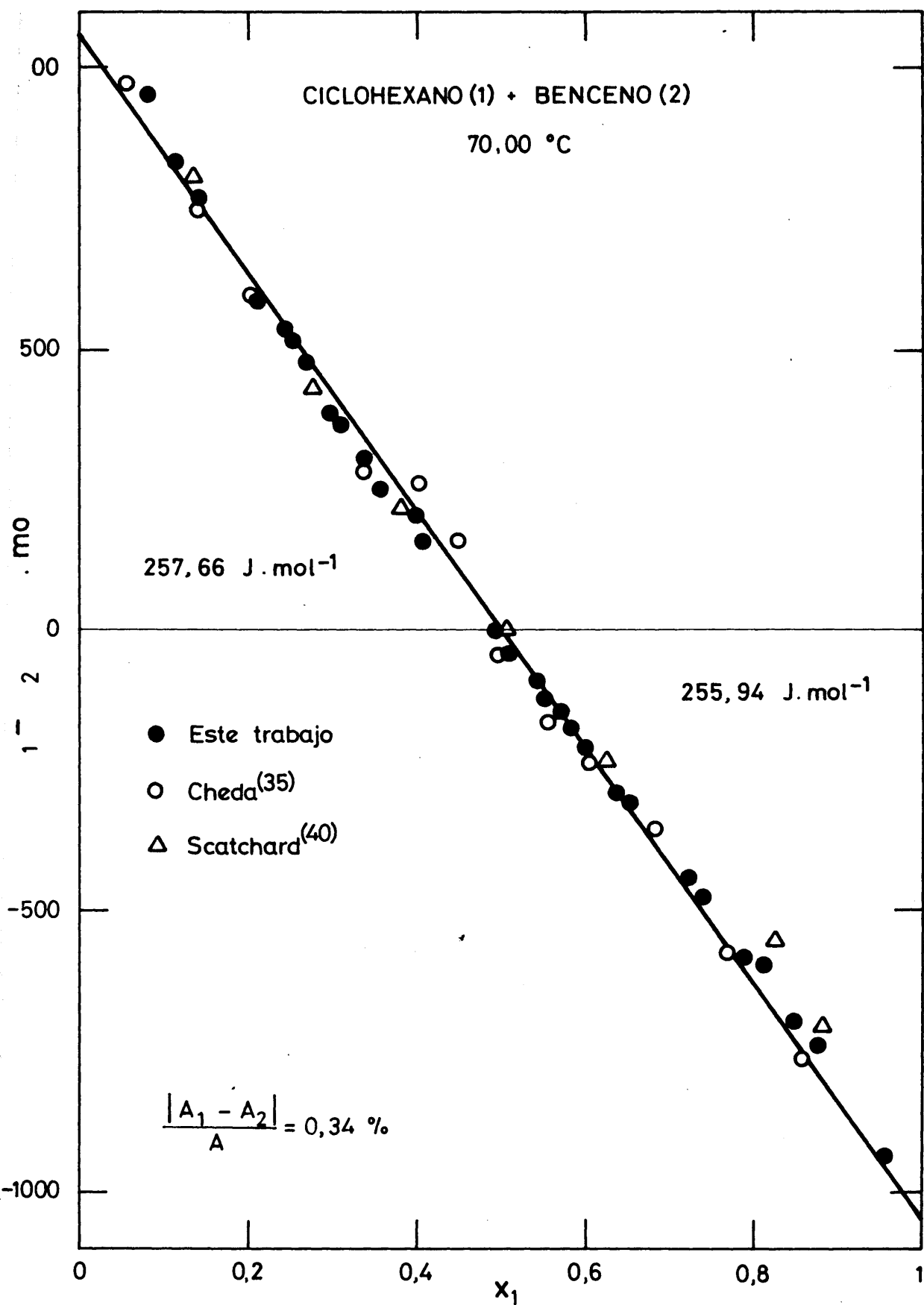


FIG. 4.5

**TABLA 4.8**

SISTEMA

CICLOHEXANO(1) + BENCENO(2)

CALCULO DE G EXCESO POR EL METODO DE BARKER

POLINOMIO DE GRADO = 0

COEFICIENTES

$$A_0 = 1027.47$$

$x_1$	$\Delta y$	$\Delta p$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$\Delta G^E$	$G^E$
0.0812	0.0030	1.63	1.3554	1.0024	5.85	76.66
0.1151	0.0019	2.12	1.3258	1.0048	9.15	104.65
0.1432	0.0018	2.07	1.3027	1.0074	9.02	126.06
0.2112	-0.0005	1.70	1.2512	1.0162	8.53	171.17
0.2452	0.0005	1.22	1.2278	1.0219	5.66	190.16
0.2511	0.0005	1.46	1.2239	1.0230	6.85	193.21
0.2680	-0.0001	1.15	1.2129	1.0262	5.56	201.57
0.2994	-0.0018	1.34	1.1934	1.0328	7.06	215.52
0.3078	-0.0021	0.97	1.1884	1.0347	5.39	218.91
0.3375	-0.0019	1.23	1.1713	1.0419	6.45	229.74
0.3579	-0.0034	0.82	1.1601	1.0472	4.73	236.12
0.3898	-0.0016	0.42	1.1435	1.0563	2.31	244.39
0.4043	-0.0032	0.37	1.1363	1.0606	2.22	247.46
0.4909	-0.0019	-0.36	1.0979	1.0907	-1.72	256.78
0.5103	-0.0019	-0.34	1.0902	1.0983	-1.74	256.76
0.5402	-0.0009	-1.01	1.0791	1.1108	-4.88	255.21
0.5507	-0.0018	-0.99	1.0754	1.1154	-4.95	254.23
0.5684	-0.0008	-0.96	1.0694	1.1234	-4.69	252.06
0.5811	-0.0007	-1.07	1.0652	1.1293	-5.21	250.11
0.6012	-0.0005	-0.63	1.0590	1.1390	-3.13	246.34
0.6348	-0.0015	-1.50	1.0492	1.1562	-7.66	238.20
0.6539	0.0007	-1.83	1.0441	1.1665	-8.52	232.53
0.7238	0.0015	-1.37	1.0279	1.2077	-5.93	205.41
0.7395	0.0010	-1.25	1.0247	1.2177	-5.56	197.93
0.7895	0.0004	-0.96	1.0161	1.2517	-4.44	170.76
0.8137	0.0027	-1.14	1.0126	1.2693	-3.94	155.76
0.8532	0.0016	0.12	1.0078	1.2998	1.73	128.69
0.8784	0.0017	0.43	1.0053	1.3204	3.42	109.75
0.9557	-0.0000	-0.28	1.0007	1.3896	-1.44	43.50
$\sigma$	0.0017	1.19			5.56	



**TABLA 4.9**

POLINOMIO DE GRADO = 1

COEFICIENTES

$A_0 = 1025.70$

$A_1 = -70.61$

$x_1$	$\Delta y$	$\Delta p$	$y_1$	$y_2$	$\Delta G^E$	$G^E$
0.0812	0.0018	0.59	1.3739	1.0028	1.57	80.94
0.1151	0.0008	0.88	1.3392	1.0056	3.80	110.01
0.1432	0.0009	0.74	1.3123	1.0086	3.06	132.03
0.2112	-0.0004	0.37	1.2538	1.0186	2.03	177.67
0.2452	0.0011	-0.03	1.2277	1.0249	-0.67	196.49
0.2511	0.0012	0.23	1.2234	1.0261	0.57	199.49
0.2680	0.0009	-0.03	1.2114	1.0297	-0.52	207.64
0.2994	-0.0003	0.28	1.1902	1.0369	1.49	221.09
0.3078	-0.0006	-0.05	1.1848	1.0390	-0.02	224.32
0.3375	0.0000	0.35	1.1665	1.0467	1.72	234.47
0.3579	-0.0012	0.05	1.1547	1.0524	0.53	240.32
0.3898	0.0010	-0.18	1.1374	1.0619	-0.97	247.67
0.4043	-0.0005	-0.15	1.1300	1.0665	-0.61	250.29
0.4909	0.0012	-0.36	1.0909	1.0973	-1.60	256.66
0.5103	0.0012	-0.23	1.0834	1.1050	-0.93	255.95
0.5402	0.0021	-0.71	1.0725	1.1174	-3.03	253.36
0.5507	0.0011	-0.63	1.0689	1.1219	-2.74	252.02
0.5684	0.0021	-0.49	1.0630	1.1297	-1.89	249.26
0.5811	0.0020	-0.52	1.0590	1.1355	-2.00	246.89
0.6012	0.0022	0.02	1.0530	1.1449	0.73	242.49
0.6348	0.0007	-0.65	1.0438	1.1613	-2.83	233.37
0.6539	0.0028	-0.88	1.0390	1.1710	-3.20	227.21
0.7238	0.0025	-0.10	1.0241	1.2090	0.74	198.73
0.7395	0.0018	0.07	1.0213	1.2180	1.30	191.07
0.7895	0.0003	0.49	1.0137	1.2482	2.65	163.67
0.8137	0.0023	0.33	1.0106	1.2636	3.05	148.77
0.8532	0.0007	1.55	1.0065	1.2896	8.20	122.22
0.8784	0.0005	1.78	1.0044	1.3069	9.31	103.85
0.9557	-0.0011	0.44	1.0006	1.3633	1.36	40.70
$\sigma$	0.0014	0.62			2.99	

**TABLA 4.10**

POLINOMIO DE GRADO = 2

COEFICIENTES

$$\begin{aligned}
 A_0 &= 1016.04 \\
 A_1 &= -68.45 \\
 A_2 &= 90.79
 \end{aligned}$$

$x_1$	$\Delta y$	$\Delta p$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$\Delta G^E$	$G^E$
0.0812	0.0011	-0.29	1.3853	1.0036	-2.32	84.83
0.1151	0.0006	-0.02	1.3431	1.0069	-0.53	114.33
0.1432	0.0012	-0.09	1.3117	1.0105	-1.24	136.33
0.2112	0.0011	-0.13	1.2472	1.0215	-1.20	180.90
0.2452	0.0030	-0.34	1.2200	1.0282	-3.04	198.87
0.2511	0.0031	-0.05	1.2156	1.0294	-1.64	201.70
0.2680	0.0030	-0.22	1.2033	1.0330	-2.26	209.39
0.2994	0.0018	0.26	1.1823	1.0403	0.63	221.95
0.3078	0.0016	-0.03	1.1771	1.0423	-0.64	224.94
0.3375	0.0021	0.51	1.1595	1.0498	1.89	234.30
0.3579	0.0008	0.29	1.1483	1.0552	1.20	239.65
0.3898	0.0026	0.17	1.1322	1.0642	0.39	246.31
0.4043	0.0010	0.24	1.1253	1.0684	1.01	248.66
0.4909	0.0012	0.16	1.0898	1.0965	0.81	254.25
0.5103	0.0009	0.29	1.0830	1.1034	1.46	253.56
0.5402	0.0013	-0.21	1.0732	1.1146	-0.82	251.15
0.5507	0.0002	-0.14	1.0699	1.1187	-0.64	249.91
0.5684	0.0008	-0.04	1.0646	1.1258	-0.01	247.38
0.5811	0.0006	-0.09	1.0610	1.1310	-0.31	245.21
0.6012	0.0005	0.40	1.0554	1.1396	2.04	241.18
0.6348	-0.0013	-0.39	1.0469	1.1547	-2.26	232.80
0.6539	0.0006	-0.69	1.0423	1.1638	-3.11	227.12
0.7238	0.0003	-0.26	1.0277	1.2008	-1.16	200.63
0.7395	-0.0003	-0.18	1.0248	1.2100	-1.06	193.43
0.7895	-0.0012	-0.07	1.0167	1.2419	-1.02	167.33
0.8137	0.0012	-0.37	1.0133	1.2589	-1.11	152.93
0.8532	0.0003	0.67	1.0085	1.2892	3.54	126.88
0.8784	0.0007	0.83	1.0059	1.3104	4.62	108.55
0.9557	-0.0002	-0.27	1.0008	1.3864	-1.51	43.57
$\sigma$	0.0015	0.33			1.82	

**TABLA 4.11**

POLINOMIO DE GRADO = 3

COEFICIENTES

$$\begin{aligned}
 A_0 &= 1016.00 \\
 A_1 &= -84.59 \\
 A_2 &= 90.32 \\
 A_3 &= 61.84
 \end{aligned}$$

$x_1$	$\Delta y$	$\Delta p$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$\Delta G^E$	$G^E$
0.0812	0.0011	0.06	1.3834	1.0030	-0.59	83.10
0.1151	0.0003	0.27	1.3452	1.0061	1.11	112.69
0.1432	0.0006	0.11	1.3156	1.0094	0.14	134.95
0.2112	0.0002	-0.13	1.2517	1.0203	-0.74	180.43
0.2452	0.0022	-0.42	1.2238	1.0271	-3.02	198.84
0.2511	0.0023	-0.13	1.2193	1.0284	-1.69	201.75
0.2680	0.0022	-0.33	1.2066	1.0321	-2.49	209.62
0.2994	0.0013	0.12	1.1845	1.0397	0.14	222.45
0.3078	0.0011	-0.17	1.1790	1.0418	-1.19	225.49
0.3375	0.0019	0.36	1.1605	1.0497	1.21	234.98
0.3579	0.0008	0.14	1.1487	1.0554	0.49	240.36
0.3898	0.0028	0.03	1.1318	1.0648	-0.28	246.98
0.4043	0.0013	0.11	1.1246	1.0693	0.39	249.29
0.4909	0.0019	0.14	1.0883	1.0980	0.75	254.31
0.5103	0.0016	0.30	1.0815	1.1050	1.55	253.47
0.5402	0.0020	-0.16	1.0718	1.1160	-0.50	250.82
0.5507	0.0008	-0.08	1.0686	1.1200	-0.24	249.51
0.5684	0.0014	0.05	1.0635	1.1269	0.51	246.86
0.5811	0.0011	0.01	1.0599	1.1320	0.27	244.62
0.6012	0.0008	0.53	1.0547	1.1402	2.72	240.50
0.6348	-0.0013	-0.23	1.0465	1.1545	-1.52	232.05
0.6539	0.0005	-0.53	1.0422	1.1631	-2.37	226.39
0.7238	-0.0004	-0.13	1.0285	1.1979	-0.79	200.27
0.7395	-0.0011	-0.06	1.0258	1.2066	-0.85	193.22
0.7895	-0.0021	-0.05	1.0179	1.2373	-1.42	167.74
0.8137	0.0003	-0.42	1.0145	1.2542	-1.86	153.68
0.8532	-0.0003	0.50	1.0095	1.2852	2.27	128.14
0.8784	0.0003	0.58	1.0068	1.3078	3.09	110.07
0.9557	0.0002	-0.58	1.0010	1.3951	-2.85	44.91
$\sigma$	0.0014	0.29			1.58	

CALCULO DE  $G^E$  POR EL METODO DE BARKER

POLINOMIO DE GRADO = 3

SCATCHARD

## COEFICIENTES

$$\begin{aligned} A_0 &= 1019.05 \\ A_1 &= 59.89 \\ A_2 &= 5.89 \\ A_3 &= 24.15 \end{aligned}$$

$x_1$	$\Delta y$	$\Delta p$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$\Delta G^E$	$G^E$
0.1186	-0.0022	-0.04	1.3088	1.0040	1.31	100.99
0.2409	0.0010	0.08	1.2292	1.0180	-0.19	180.35
0.3759	-0.0037	-0.02	1.1542	1.0470	0.95	235.58
0.4945	-0.0036	-0.09	1.1013	1.0856	-0.23	254.57
0.6180	-0.0004	0.09	1.0588	1.1406	0.35	244.06
0.7248	0.0006	-0.01	1.0314	1.2034	0.21	209.31
0.8659	-0.0023	-0.01	1.0080	1.3167	-1.68	124.88
$\sigma$	0.0023	0.06			0.90	

POLINOMIO DE GRADO = 3

CHEDA

## COEFICIENTES

$$\begin{aligned} A_0 &= 1019.19 \\ A_1 &= 25.40 \\ A_2 &= 78.90 \\ A_3 &= 117.45 \end{aligned}$$

$x_1$	$\Delta y$	$\Delta p$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$\Delta G^E$	$G^E$
0.1398	0.0012	-0.17	1.3044	1.0057	-1.67	120.01
0.2309	0.0008	-0.01	1.2380	1.0178	-0.51	179.37
0.3150	0.0003	0.51	1.1835	1.0352	2.33	218.94
0.3936	0.0014	0.24	1.1409	1.0562	0.79	242.55
0.4411	0.0041	-0.49	1.1191	1.0709	-3.07	250.75
0.5004	0.0031	-0.46	1.0957	1.0911	-2.40	254.80
0.5485	-0.0072	-0.08	1.0795	1.1092	-0.93	253.22
0.5963	-0.0093	-0.15	1.0655	1.1288	-2.43	247.43
0.6650	0.0006	0.94	1.0481	1.1610	4.65	231.77
0.7949	-0.0022	-0.54	1.0219	1.2443	-3.78	177.01
0.8614	-0.0008	0.23	1.0114	1.3084	0.62	134.09
0.9432	0.0011	-0.08	1.0023	1.4248	0.45	63.51
$\sigma$	0.0038	0.41			2.37	

#### 4.7.- Errores

##### 4.7.1.- Composición

Pueden enumerarse tres tipos distintos de errores.

a) Error cometido en la determinación de la fracción molar en la preparación de las mezclas de composición conocida.

Las pesadas  $M_0$ ,  $M_1$  y  $M_2$  de las ecuaciones (2.27) y (2.28) son, respectivamente del orden de 25, 35 y 45 gr. La balanza nos permite apreciar 0,00005 gr. Con esto el error cometido al calcular la diferencia de pesadas, es:

$$\frac{\Delta(M_1-M_0)}{(M_1-M_0)} = \frac{\Delta(M_2-M_1)}{(M_2-M_1)} = \frac{0,0001}{10} = 0,00001$$

Como ya se indicaba en el apartado 2.4.2, después de observar las condiciones extremas de presión y temperatura en el Laboratorio, se puede tomar:

$$\sigma = (0,00111 \pm 0,00001) \text{ gr.ml}^{-1}$$

con este valor y el de  $\rho_M = 7,70 \text{ gr.ml}^{-1}$ , resulta:

$$\frac{\sigma}{\rho_M} = 0,000144 \pm 0,000002$$

Por lo tanto, el error cometido en el cálculo de los primeros términos de dichas ecuaciones es del orden de  $10^{-5}$ .

El error cometido al considerar  $P_V^1$  es despreciable, sin embargo el producto  $V_T \sigma$  vale aproximadamente  $3 \cdot 10^{-2}$ , con un error de 1%; con esto se puede considerar que el error absoluto en la determinación de  $P_L^1$  es de  $\pm 0,0004$  gr y de  $\pm 0,0001$  en la de  $P_L^2$ .

Siendo:

$$n_1 = \frac{P_L^1}{P_{m_1}} \quad \text{y} \quad n_2 = \frac{P_L^2}{P_{m_2}}$$

donde  $P_{m_1}$  y  $P_{m_2}$  son, respectivamente los pesos moleculares de los componentes 1 y 2 que se pueden calcular con dos decimas, resultará:

$$\frac{\Delta n_1}{n_1} = \frac{\Delta n_2}{n_2} = \frac{2}{10000}$$

De aquí se puede deducir para las fracciones molares un error relativo menor de  $4 \cdot 10^{-4}$ .

b) Error cometido en la determinación del índice de refracción.

El refractómetro utilizado nos permite apreciar 0,00003 en la medida del índice de refracción; ahora bien, como el refractómetro se calibra con un prisma de índice de refracción conocido, en el calibrado cometemos un error que es aproximadamente igual al anterior, con lo que el error absoluto se duplica.

Debido a que las medidas de índice de refracción se realizan a temperatura constante, es preciso tener en

cuenta la variación que experimenta  $n$  debida a una fluctuación en la temperatura de  $\pm 0,05^\circ\text{C}$ .

Teniendo en cuenta todo esto, el error cometido en la determinación del índice de refracción es

$$\leq 0,0001$$

c) Error en la determinación de la fracción molar de las fases líquida y de vapor a través de los coeficientes del ajuste.

En la preparación de las mezclas de composición conocida, se ajustaron los valores experimentales de índice de refracción y fracción molar al polinomio dado según la ecuación (4.65). Diferenciando dicha ecuación y, teniendo en cuenta que en este caso se ha utilizado el polinomio de cuarto grado, se tiene:

$$dn = \sum_{i=0}^4 dA_i x_1^i + \sum_{i=0}^4 i A_i x_1^{i-1} dx_1 \quad (4.69)$$

donde

$$dn = \sigma, \text{ desviación standard del ajuste y es igual a } 0,00006$$

$$dx_1 = \Delta x_1, \text{ error experimental en la determinación de } x_1 \text{ y es igual a } 2 \cdot 10^{-4} \text{ para } x_1 = 0,5.$$

y los valores de los coeficientes  $A_i$ , son los que se dan en la tabla 4.1 y se hallan enmarcados en negro.

La determinación de la fracción molar de las fases

líquida y de vapor se lleva a cabo por medidas de índice de refracción de ambas fases y utilizando los coeficientes mencionados anteriormente. Para ello, se ha empleado el método de la bisectriz. Por lo tanto, se puede poner:

$$\Delta n = \sum_{i=0}^4 dA_i x_1^i + \sum_{i=0}^4 i A_i x_1^{i-1} dx_1 + \Lambda \quad (4.70)$$

donde

$\Delta n = 0,0001$ , error experimental en la medida de  $n$

$\Lambda = 0,00001$ , error de corte

Despejando de (4.70)  $dx_1$ , queda:

$$dx_1 = \frac{1}{\sum_{i=0}^4 i A_i x_1^{i-1}} \left| \Lambda + \Delta n + \sum_{i=0}^4 dA_i x_1^i \right| \quad (4.71)$$

de la ecuación (4.69)

$$\sum_{i=0}^4 dA_i x_1^i = \sigma + \sum_{i=0}^4 i A_i x_1^{i-1} \Delta x_1$$

valor que sustituido en (4.71)

$$dx_1 = \frac{1}{\sum_{i=0}^4 i A_i x_1^{i-1}} \left| \Lambda + \Delta n + \sigma + \sum_{i=0}^4 i A_i x_1^{i-1} \Delta x_1 \right| \quad (4.72)$$

donde el valor de todos los símbolos que aparecen es el definido anteriormente.

Por aplicación de la ecuación (4.72) se puede cal-



cular el error cometido en la determinación de las fracciones molares. El resultado obtenido cuando  $x_1 = 0,5$  es  $\Delta x_1 = \pm 3 \cdot 10^{-4}$  con lo que resulta un error relativo en las fracciones molares del orden de  $6 \cdot 10^{-4}$ .

#### 4.7.2.- Temperatura

Según la gráfica de calibrado del termopar (figura 2.4), el error máximo en la medida de la temperatura es de  $0,02^\circ\text{C}$ .

El equipo de medida utilizado, potenciómetro-galvanómetro es capaz de detectar oscilaciones de  $0,5 \mu\text{v}$ . lo que equivale a una apreciación posible de variación de temperatura de  $\pm 0,01^\circ\text{C}$ .

A lo largo de la medida de los sistemas, una vez alcanzado el equilibrio, nunca se observó oscilaciones en el galvanómetro superiores a  $1 \mu\text{v}$ , es decir, los errores en la temperatura fueron menores de  $0,02^\circ\text{C}$ .

#### 4.7.3.- Presión

Pueden distinguirse cuatro tipos de errores:

a) Error en la lectura del catetómetro, en este caso  $\leq 0,05 \text{ mm de Hg}$ . Debido a que la medida se realiza por diferencias de alturas en las dos ramas del manómetro, el error cometido será:

$$\leq 0,1 \text{ mm.de Hg}$$

b) Error derivado de la apreciación de  $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$ .  
en el termostato del manómetro:

$$\leq 0,01 \text{ mm.de Hg}$$

c) Error debido a la presión ejercida por la columna de aire entre la línea de condensación del vapor y la rama inferior del manómetro:

$$\leq 0,03 \text{ mm.de Hg}$$

d) Error debido a la fijación de la temperatura de equilibrio,  $\pm 0,02^{\circ}\text{C}$ . El valor de dicho error dependerá del tipo de sustancia y en el caso de los sistemas de los componentes y de la fracción molar. Por lo tanto, nos limitaremos a nuestro caso particular del sistema ciclohexano(1) + benceno(2) a  $70^{\circ}\text{C}$ .

Suponiendo que dicho sistema se comporte como una mezcla ideal, ha de cumplirse:

$$P = x_1 p_1^{\circ} + x_2 p_2^{\circ} \quad (4.73)$$

El error cometido en  $p_1^{\circ}$  y  $p_2^{\circ}$  se ha calculado diferenciando las ecuaciones (2.11) y (2.10) respectivamente, resultando ser  $\Delta p_1^{\circ} = \Delta p_2^{\circ} = 0,4 \text{ mm.de Hg}$  para un  $\Delta t = \pm 0,02^{\circ}\text{C}$ .

Teniendo en cuenta la ecuación (4.73) el error cometido en la presión de equilibrio será:

$$\Delta p = \Delta x_1 p_1^{\circ} + x_1 \Delta p_1^{\circ} + \Delta x_2 p_2^{\circ} + x_2 \Delta p_2^{\circ} \quad (4.74)$$

donde:

$p_1^o = 543,77$  mm de Hg, presión de vapor del ciclohexano puro a  $70^\circ\text{C}$ .

$p_2^o = 550,81$  mm de Hg, presión de vapor del benceno puro a  $70^\circ\text{C}$ .

Con todo esto, queda un error en la presión de vapor en el equilibrio debido a la fijación de la temperatura;  $\Delta p = \pm 0,8$  mm de Hg.

Teniendo en cuenta los cuatro efectos fundamentales mencionados anteriormente. Se puede decir que el error total en la medida de la presión será aproximadamente igual a 1 mm de Hg.

#### 4.7.4.- Volúmenes molares

Fueron calculados a partir de las ecuaciones mencionadas en el párrafo 3.2.3. Aunque allí no se indica explícitamente, suponemos que las densidades o volúmenes específicos de las medidas experimentales de las que se dedujeron dichas ecuaciones, estarán medidas con una precisión de 0,0001 gr/cc. Por tanto el volumen molar tendrá una precisión

$$\leq 0,02 \text{ cc.mol}^{-1}$$

#### 4.7.5.- Segundo coeficiente del virial

Puede considerarse, que la precisión en conjunto de los coeficientes del virial es mejor de  $\pm 50 \text{ cc.mol}^{-1}$

#### 4.7.6.- Potenciales químicos de exceso, $\mu_1^E$ y $\mu_2^E$

Una vez analizados los errores de la composición, temperatura, presión, volumen molar y coeficientes del virial, solo falta ver que influencia tienen en los potenciales químicos de exceso.

Se puede suponer, que la influencia de la temperatura en los potenciales químicos de exceso solo influye a través de la presión, error que ha sido ya calculado con anterioridad.

Hecha esta salvedad, los potenciales químicos de exceso,  $\mu^E$ , a temperatura constante y desde el punto de vista de la teoría de errores, pueden considerarse como una función de las siguientes variables: presión total del sistema,  $p$ ; presión de los componentes puros,  $p_i^0$ ; composiciones de las fases líquida y de vapor,  $x$  e  $y$ ; coeficientes del virial,  $B_{ij}$ ; volúmenes molares de los componentes puros,  $v_i^0$  y factor  $\delta$ . Esto puede expresarse de la siguiente forma:

$$\mu^E = \mu^E(p, p_i^0, x, y, B_{ij}, v_i^0, \delta) \quad (4.75)$$

El error o variación en los potenciales químicos de exceso,  $\Delta\mu^E$ , debido a los errores en las variables de las que depende, tienen el mismo valor que la diferencial total de dicha función, esto se puede expresar abreviadamente:

$$\Delta\mu^E = \sum \Psi_i(z) \Delta z \quad (4.76)$$

donde

$$\Psi_i(z) = \left( \frac{\partial \mu^E}{\partial z} \right)_{j,K},$$

y z representa a cualquiera de las variables de la función (4.75) y, por consiguiente  $\Psi_i(z)$  representa la variación que experimenta el valor de  $\mu^E$  al variar una de las variables permaneciendo constantes las demás.

Diferenciando las ecuaciones (4.41) y (4.42) y ordenando convenientemente cada término:

$$\begin{aligned} \Delta \mu_1^E = & \left\{ \frac{RT}{p} - (v_1^o - B_{11}) + \delta_{12}(1-y_1)^2 \right\} \Delta p - \\ & - \left\{ \frac{RT}{p_1^o} - (v_1^o - B_{11}) \right\} \Delta p_1^o - \frac{RT}{x_1} \Delta x_1 + \\ & + \left\{ \frac{RT}{y_1} - 2p\delta_{12}(1-y_1) \right\} \Delta y_1 + (p_1^o - p) \Delta v_1^o - \\ & - (p_1^o - p) \Delta B_{11} + p(1-y_1)^2 \Delta \delta_{12} \end{aligned} \quad (4.77)$$

análogamente:

$$\begin{aligned} \Delta \mu_2^E = & \left\{ \frac{RT}{p} - (v_2^o - B_{22}) + \delta_{12}y_1^2 \right\} \Delta p - \\ & - \left\{ \frac{RT}{p_2^o} - (v_2^o - B_{22}) \right\} \Delta p_2^o + \frac{RT}{1-x_1} \Delta x_1 - \\ & - \left\{ \frac{RT}{1-y_1} - 2p\delta_{12}y_1 \right\} \Delta y_1 + (p_2^o - p) \Delta v_2^o - \\ & - (p_2^o - p) B_{22} + py_1^2 \Delta \delta_{12} \end{aligned} \quad (4.78)$$

Cada coeficiente de  $\Delta p$ ,  $\Delta x_1$ , ... será precisamente

la  $\Psi(z)$  correspondiente, es decir,  $\Psi(p)$ ,  $\Psi(x)$ ,... y estas funciones tendrán un valor numérico concreto.

En la tabla 4.13, se indican los valores de dichas funciones aplicadas al caso particular del sistema ciclohexano(1)+benceno(2) a 70°C y una fracción molar de la fase líquida  $x=0,5$ , como ya se ha dicho anteriormente.

Los valores necesarios para su cálculo son:

$x = 0,500$   
 $y = 0,495$   
 $T = 343,16^\circ\text{K}$   
 $R = 8,3065 \text{ J/grad.mol}$   
 $p = 600,28 \text{ mm.de Hg.}$   
 $v_1^0 = 115,249 \text{ cc/mol}$   
 $v_2^0 = 94,692 \text{ cc/mol}$   
 $B_{11} = -1163 \text{ cc/mol}$   
 $B_{22} = -1036 \text{ cc/mol}$

El valor de  $\delta_{12}$  es tan pequeño que hace  $\Psi(\delta_{12})$  prácticamente despreciable.

TABLA 4.13  
 $\Psi_i(z)$  para  $x = 0,5$

	$\Psi(p)$	$\Psi(p^0)$	$\Psi(x)$	$\Psi(y)$	$\Psi(v^0) = \Psi(B_{ii})$
	J.mm.Hg	J.mm.Hg	J.	J.	J.cc <sup>-1</sup>
ciclohexano(1)	3,66	3,54	5700,92	5756,56	-0,0753
benceno(2)	3,83	3,67	5700,92	5642,57	-0,0659

Si se multiplica ahora cada uno de estos valores por los correspondientes  $\Delta p$ ,  $\Delta p^\circ$ ..., cuyos valores han sido fijados en párrafos precedentes, se obtendrá el error en el potencial químico de exceso  $(\Delta\mu^E)_p$ ,  $(\Delta\mu^E)_{p^\circ}$ ... debido al error en cada una de las magnitudes. El error total en los potenciales químicos de exceso,  $\Delta\mu_1^E$  y  $\Delta\mu_2^E$  será la suma de todas esas contribuciones. Dichos valores se encuentran en la tabla 4.14.

El error debido al volumen molar,  $(\Delta\mu^E)_{v_0}$ , es muy pequeño en comparación con los demás por lo que se le puede considerar despreciable.

TABLA 4.14

$(\Delta\mu^E)_i$  en  $\text{J.mol}^{-1}$

	$(\Delta\mu^E)_p$	$(\Delta\mu^E)_{p^\circ}$	$\Delta\mu^E_x$	$(\Delta\mu^E)_y$	$(\Delta\mu^E)_{B_{ii}}$	$\Delta\mu^E_{\text{total}}$
ciclohexano(1)	3,66	1,42	1,71	1,73	3,77	12,29
benceno(2)	3,83	1,47	1,71	1,69	3,30	12,00

Teniendo en cuenta que:

$$\mu_1^E = 244,29 \text{ (J.mol}^{-1}\text{)}$$

y

$$\mu_2^E = 266,17 \text{ (J.mol}^{-1}\text{)}$$

para  $x = 0,5$

Se obtiene para los potenciales químicos de exceso un error relativo menor del 5%.

4.8.- Resultados experimentales del sistema Benceno(1) +  
n-Hexano (2). 60°C.



TABLA 4.15

SISTEMA

BENCENO(1) + n-HEXANO(2)

MEZCLAS DE COMPOSICION CONOCIDA

TEMPERATURA = 30.00 C

VALORES EXPERIMENTALES

Nº	x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	n	n <sup>E</sup>	n <sub>exp</sub> -n <sub>cal</sub>
			1.36963		0.00000
1	0.0886	0.9114	1.37665	-0.00407	-0.00001
2	0.1693	0.8307	1.38356	-0.00726	-0.00000
3	0.2296	0.7704	1.38904	-0.00933	-0.00000
4	0.2898	0.7102	1.39479	-0.01112	-0.00002
5	0.3379	0.6621	1.39973	-0.01220	0.00009
6	0.4047	0.5953	1.40673	-0.01356	0.00002
7	0.4535	0.5465	1.41212	-0.01428	-0.00004
8	0.5034	0.4966	1.41792	-0.01473	-0.00007
9	0.5201	0.4799	1.41998	-0.01476	-0.00002
10	0.6097	0.3903	1.43133	-0.01462	-0.00004
11	0.6634	0.3366	1.43876	-0.01391	0.00009
12	0.7078	0.2922	1.44502	-0.01321	0.00001
13	0.7628	0.2372	1.45330	-0.01182	0.00003
14	0.7932	0.2068	1.45807	-0.01085	0.00003
15	0.8388	0.1612	1.46547	-0.00916	-0.00001
16	0.8816	0.1184	1.47272	-0.00727	-0.00007
17	0.9299	0.0701	1.48141	-0.00462	-0.00005
18	0.9514	0.0486	1.48546	-0.00327	0.00000
19	0.9860	0.0140	1.49219	-0.00087	0.00010
			1.49481		-0.00004

VALORES CALCULADOS DEL AJUSTE

x <sub>1</sub>	n	n <sup>E</sup>
0.	1.36963	
0.05	1.37353	-0.00232
0.10	1.37761	-0.00450
0.15	1.38187	-0.00652
0.20	1.38632	-0.00836
0.25	1.39096	-0.01001
0.30	1.39582	-0.01144
0.35	1.40089	-0.01265
0.40	1.40620	-0.01361
0.45	1.41176	-0.01431
0.50	1.41758	-0.01474
0.55	1.42368	-0.01487
0.60	1.43009	-0.01468
0.65	1.43681	-0.01417
0.70	1.44387	-0.01332
0.75	1.45131	-0.01210
0.80	1.45913	-0.01050
0.85	1.46736	-0.00851
0.90	1.47604	-0.00611
0.95	1.48519	-0.00328
1.00	1.49485	

COEF	GRADO DEL POLINOMIO	
	CUATRO	UNO
A <sub>0</sub>	1.36963	-0.05895
A <sub>1</sub>	0.07631	-0.01115
A <sub>2</sub>	0.03427	
A <sub>3</sub>	0.00510	
A <sub>4</sub>	0.00955	
σ	0.00005	0.00011

$10^3 \cdot n_D^E$

$$n_D^E = x_1 x_2 \sum_{i=0}^1 A_i (x_1 - x_2)^i$$

$$A_0 = -0,05895$$

$$A_1 = -0,01115$$

$$n = \sum_{i=0}^4 A_i x_1^i$$

$$A_0 = 1,36963$$

$$A_1 = 0,07631$$

$$A_2 = 0,03427$$

$$A_3 = 0,00510$$

$$A_4 = 0,00955$$

1,48

1,44

$n_D$

1,40

1,36



BENCENO(1) + n-HEXANO(2) 30,0 °C

FIG. 4.6

**TABLA 4.16****PRESIONES DE VAPOR (mm.de Hg)****BENCENO(1) + n-HEXANO(2)****TEMPERATURA = 60.0 C**

$x_1$	$y_1$	P	$P_1$	$P_2$
0.0277	0.0271	574.14	15.56	558.58
0.1094	0.1060	573.27	60.77	512.50
0.1513	0.1440	572.49	82.44	490.05
0.1963	0.1826	570.47	104.17	466.30
0.2301	0.2107	568.78	119.84	448.94
0.3224	0.2854	562.17	160.44	401.73
0.3505	0.3070	559.74	171.84	387.90
0.3770	0.3269	557.36	182.20	375.16
0.3914	0.3369	555.81	187.25	368.56
0.4032	0.3470	554.37	192.37	362.00
0.4486	0.3812	549.25	209.37	339.88
0.4952	0.4163	542.82	225.98	316.84
0.5154	0.4322	539.95	233.37	306.58
0.5296	0.4418	537.90	237.64	300.26
0.5693	0.4748	531.02	252.13	278.89
0.5792	0.4812	529.71	254.90	274.81
0.6088	0.5038	524.68	264.33	260.35
0.6314	0.5215	520.70	271.55	249.15
0.6502	0.5375	516.52	277.63	238.89
0.6868	0.5689	509.04	289.59	219.45
0.7177	0.5955	501.88	298.87	203.01
0.7503	0.6266	493.75	309.38	184.37
0.7698	0.6455	488.72	315.47	173.25
0.7932	0.6696	481.76	322.59	159.17
0.8254	0.7054	471.38	332.51	138.87
0.8532	0.7392	461.96	341.48	120.48
0.8730	0.7653	453.81	347.30	106.51
0.8899	0.7891	447.61	353.21	94.40
0.9299	0.8515	429.71	365.90	63.81
0.9480	0.8859	421.09	373.04	48.05
0.9594	0.9073	414.80	376.35	38.45
0.9715	0.9321	408.56	380.82	27.74

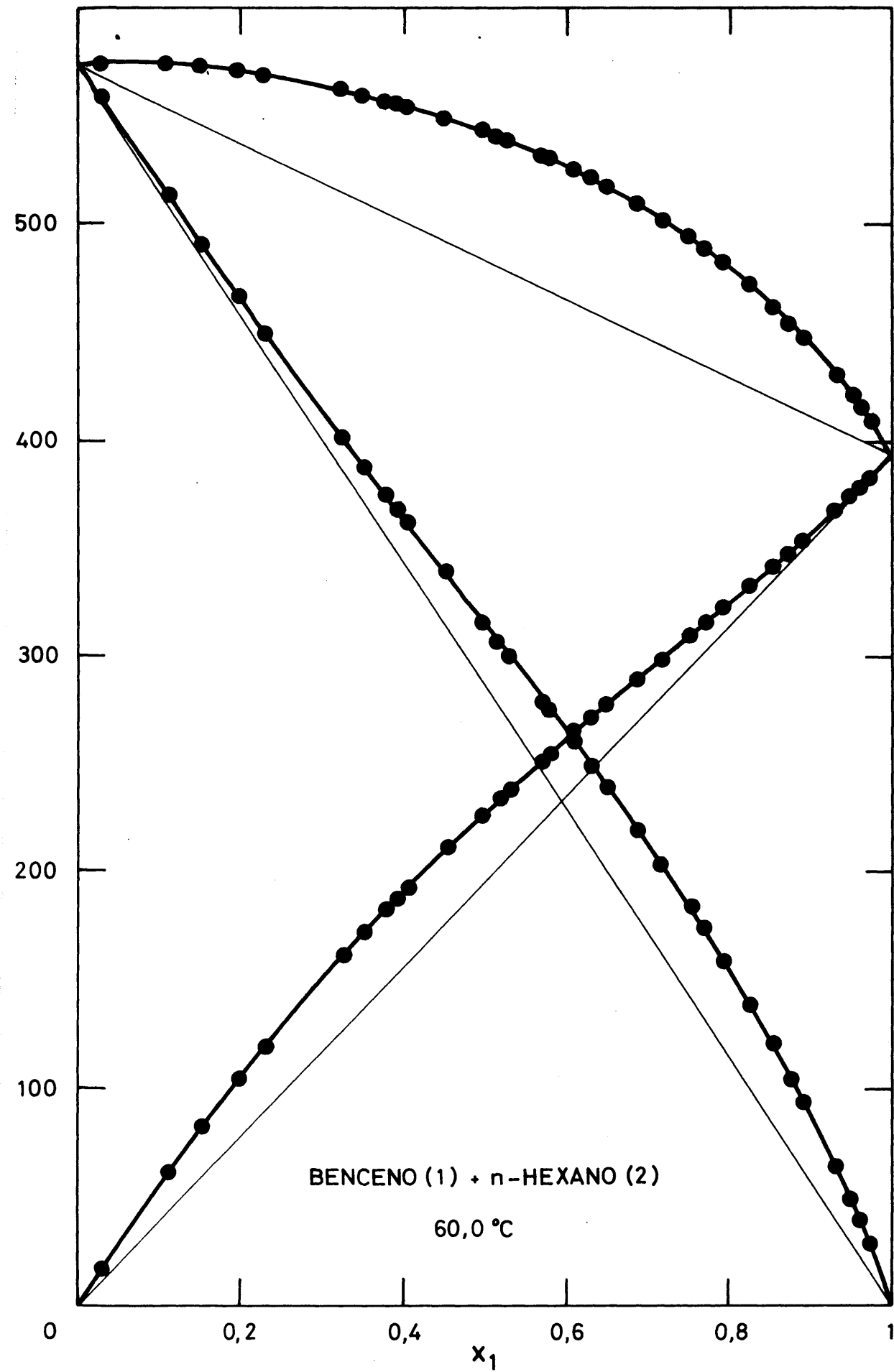


FIG. 4.7

TABLA 4.17

SISTEMA

BENCENO(1) + n-HEXANO(2)

TEMPERATURA = 60.00 C

$V_1 = 93.442$      $B_{11} = -1115.0$   
 $V_2 = 138.531$      $B_{22} = -1393.0$   
 $B_{12} = -1248.8$

VALORES EXPERIMENTALES (J/mol)

$x_1$	$y_1$	P	$\mu_1^E$	$\mu_2^E$	$\mu_1^E - \mu_2^E$	$G^E$
0.0000		573.56				
0.0277	0.0271	574.14	961.11	4.39	956.72	30.89
0.1094	0.1060	573.27	930.14	9.22	920.92	109.97
0.1513	0.1440	572.49	876.92	18.78	858.14	148.62
0.1963	0.1826	570.47	804.00	32.51	771.49	183.95
0.2301	0.2107	568.78	752.44	46.76	705.69	209.13
0.3224	0.2854	562.17	627.37	94.08	533.28	266.01
0.3505	0.3070	559.74	586.35	114.89	471.46	280.13
0.3770	0.3269	557.36	546.99	138.26	408.74	292.35
0.3914	0.3369	555.81	519.15	154.18	364.98	297.03
0.4032	0.3470	554.37	511.74	159.01	352.73	301.23
0.4486	0.3812	549.25	451.66	204.52	247.14	315.38
0.4952	0.4163	542.82	390.27	256.05	134.22	322.52
0.5154	0.4322	539.95	369.12	278.58	90.53	325.24
0.5296	0.4418	537.90	344.47	303.61	40.86	325.25
0.5693	0.4748	531.02	309.21	344.81	-35.60	324.54
0.5792	0.4812	529.71	291.91	368.69	-76.78	324.22
0.6088	0.5038	524.68	255.35	421.96	-166.61	320.53
0.6314	0.5215	520.70	229.57	465.90	-236.33	316.68
0.6502	0.5375	516.52	210.34	495.24	-284.90	310.00
0.6868	0.5689	509.04	176.70	567.76	-391.06	299.18
0.7177	0.5955	501.88	143.28	641.30	-498.02	283.87
0.7503	0.6266	493.75	117.30	716.04	-598.73	266.81
0.7698	0.6455	488.72	100.98	770.06	-669.07	255.01
0.7932	0.6696	481.76	80.95	833.67	-752.72	236.61
0.8254	0.7054	471.38	56.33	926.62	-870.29	208.28
0.8532	0.7392	461.96	39.80	1015.47	-975.66	183.03
0.8730	0.7653	453.81	24.38	1077.08	-1052.70	158.07
0.8899	0.7891	447.61	18.98	1139.62	-1120.63	142.37
0.9299	0.8515	429.71	-2.17	1309.09	-1311.26	89.75
0.9480	0.8859	421.09	-0.61	1352.16	-1352.77	69.73
0.9594	0.9073	414.80	-8.28	1421.92	-1430.20	49.79
0.9715	0.9321	408.56	-9.28	1499.03	-1508.31	33.70
1.0000		392.95				

**TABLA 4.18****SISTEMA****BENCENO(1) + n-HEXANO(2)****TEMPERATURA = 60.00 C****AJUSTE POR MINIMOS CUADRADOS DE DATOS EXPERIMENTALES DE  $G^E$** 

COEF	GRADO DEL POLINOMIO				
	UNO	DOS	TRES	CUATRO	CINCO
A <sub>0</sub>	1289.19	1316.92	1307.90	1286.49	1289.20
A <sub>1</sub>	153.28	169.02	322.45	302.40	186.27
A <sub>2</sub>		-98.20	-65.74	191.10	162.04
A <sub>3</sub>			-269.76	-236.15	346.92
A <sub>4</sub>				-318.19	-287.31
A <sub>5</sub>					-550.21
$\sigma$	5.70	5.52	4.01	2.80	1.46

**VALORES CALCULADOS DEL AJUSTE**

X <sub>1</sub>	GRADO DEL POLINOMIO				
	UNO	DOS	TRES	CUATRO	CINCO
0.05	54.68	51.55	55.15	53.79	53.97
0.10	104.99	100.70	103.14	104.17	101.60
0.15	150.69	146.69	145.67	149.56	145.70
0.20	191.56	188.82	183.85	189.38	186.62
0.25	227.35	226.47	218.24	223.63	223.58
0.30	257.86	259.05	248.99	252.64	255.51
0.35	282.83	286.05	275.85	276.81	281.54
0.40	302.05	307.00	298.31	296.41	301.29
0.45	315.28	321.51	315.63	311.44	314.78
0.50	322.30	329.23	326.98	321.62	322.30
0.55	322.87	329.88	331.46	326.30	324.17
0.60	316.76	323.23	328.22	324.53	320.42
0.65	303.75	309.12	316.55	315.19	310.62
0.70	283.61	287.45	295.91	297.10	293.76
0.75	256.09	258.16	266.06	269.26	268.32
0.80	220.99	221.28	227.11	231.12	232.67
0.85	178.05	176.86	179.63	182.89	185.71
0.90	127.06	125.04	124.71	125.95	127.94
0.95	67.79	66.00	64.04	63.29	63.06

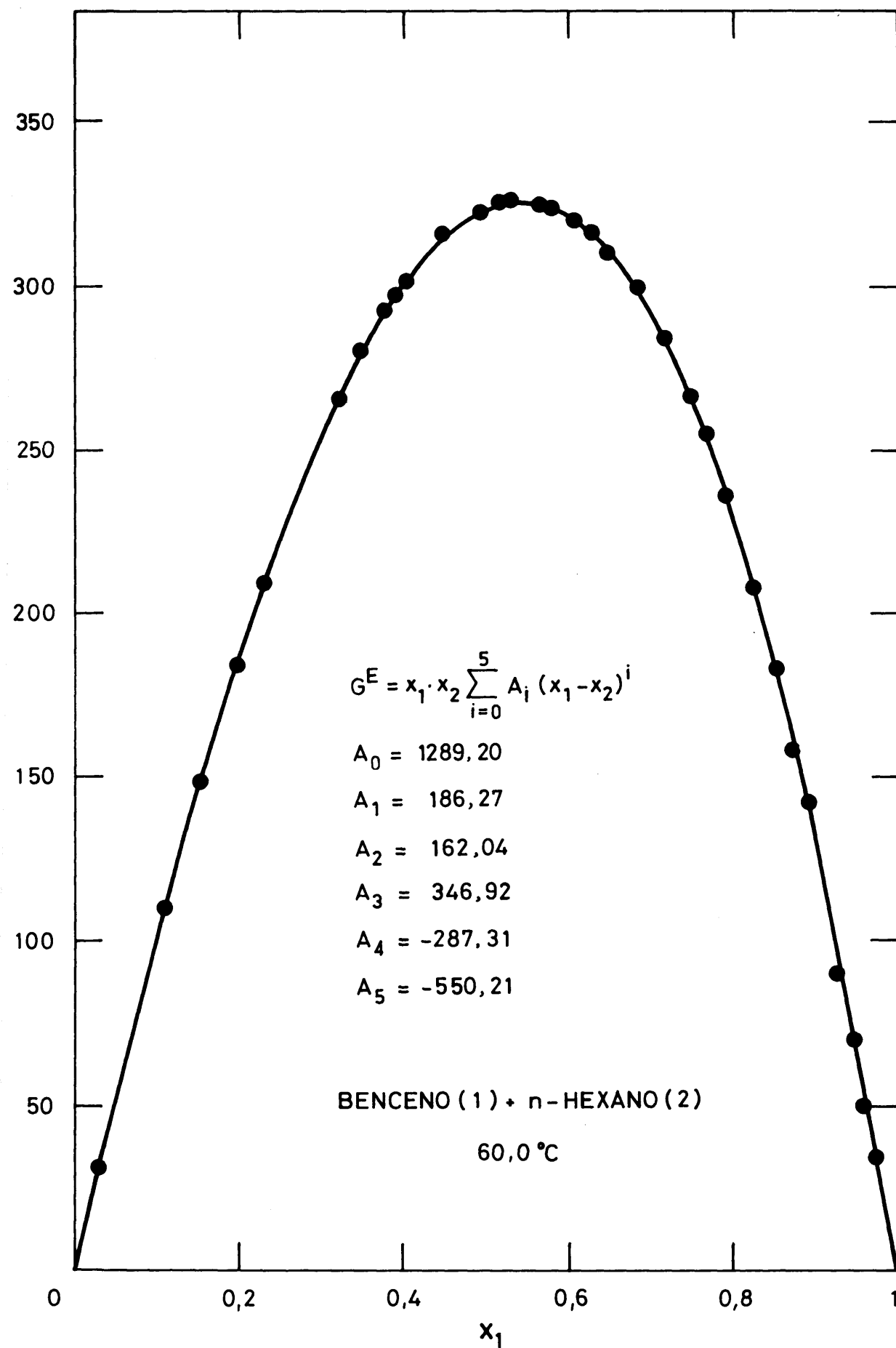


FIG. 4. 8

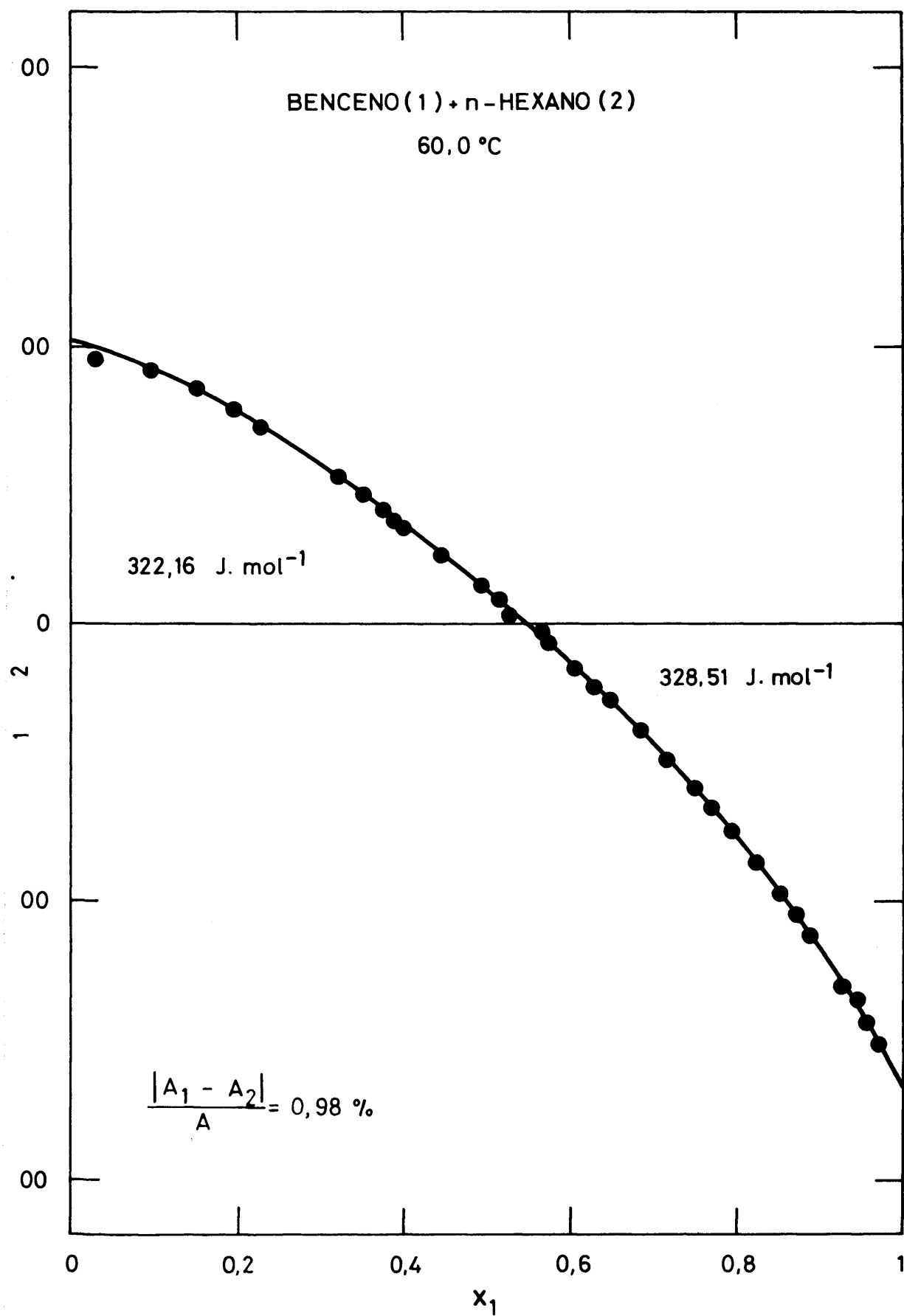


FIG. 4.9



**TABLA 4.19**

**CALCULO DE  $G^E$  POR EL METODO DE BARKER**

**POLINOMIO DE GRADO = 3**

**COEFICIENTES**

$$\begin{aligned} A_0 &= 1291.30 \\ A_1 &= 231.16 \\ A_2 &= 15.83 \\ A_3 &= -57.46 \end{aligned}$$

$x_1$	$\Delta y$	$\Delta P$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$\Delta G^E$	$G^E$
0.0277	-0.0012	0.06	1.4748	1.0003	0.31	30.58
0.1094	0.0002	-0.39	1.3980	1.0042	-1.86	111.83
0.1513	0.0008	-0.03	1.3646	1.0078	0.02	148.60
0.1963	0.0008	-0.16	1.3316	1.0130	-0.57	184.52
0.2301	0.0006	-0.03	1.3083	1.0179	0.06	209.07
0.3224	0.0011	0.06	1.2491	1.0361	0.86	265.16
0.3505	0.0009	0.15	1.2320	1.0434	1.23	278.90
0.3770	0.0004	0.35	1.2162	1.0511	1.99	290.36
0.3914	-0.0006	0.30	1.2078	1.0557	1.08	295.95
0.4032	0.0005	0.14	1.2009	1.0596	1.03	300.20
0.4486	0.0004	0.29	1.1752	1.0768	1.79	313.59
0.4952	0.0006	-0.04	1.1499	1.0980	0.28	322.24
0.5154	0.0013	-0.06	1.1393	1.1085	0.95	324.30
0.5296	0.0002	-0.01	1.1319	1.1163	0.14	325.11
0.5693	0.0031	-0.62	1.1122	1.1405	0.03	324.52
0.5792	0.0019	-0.29	1.1075	1.1471	0.53	323.69
0.6088	0.0014	-0.13	1.0937	1.1682	0.97	319.56
0.6314	0.0012	0.11	1.0837	1.1859	2.00	314.68
0.6502	0.0019	-0.35	1.0758	1.2016	0.54	309.46
0.6868	0.0026	-0.09	1.0612	1.2351	3.01	296.17
0.7177	0.0019	-0.07	1.0500	1.2665	2.21	281.66
0.7503	0.0023	0.06	1.0392	1.3030	3.81	263.00
0.7698	0.0019	0.36	1.0334	1.3265	4.86	250.15
0.7932	0.0014	0.23	1.0270	1.3564	3.57	233.04
0.8254	0.0008	0.09	1.0192	1.4008	1.82	206.46
0.8532	0.0001	0.38	1.0135	1.4422	2.39	180.64
0.8730	-0.0005	-0.29	1.0101	1.4734	-2.55	160.62
0.8899	-0.0010	0.25	1.0076	1.5011	-0.09	142.45
0.9299	-0.0031	-0.08	1.0030	1.5710	-5.76	95.51
0.9480	-0.0017	0.03	1.0017	1.6046	-2.72	72.45
0.9594	-0.0026	-0.48	1.0010	1.6262	-7.57	57.36
0.9715	-0.0028	-0.36	1.0005	1.6497	-7.14	40.84
$\sigma$	0.0016	0.25			2.80	

4.9.- Resultados experimentales del sistema Tolueno (1) +  
n-Heptano (2). 75°C.

**SISTEMA**

**TOLUENO(1) + n-HEPTANO(2)**

**MEZCLAS DE COMPOSICION CONOCIDA**

**TEMPERATURA = 30.00 C**

**VALORES EXPERIMENTALES**

Nº	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	n	n <sup>E</sup>	n <sub>exp</sub> - n <sub>cal</sub>
			1.38269		0.00002
1	0.0834	0.9166	1.38890	-0.00285	-0.00005
2	0.1563	0.8437	1.39480	-0.00488	0.00002
3	0.2166	0.7834	1.39987	-0.00636	0.00002
4	0.2632	0.7368	1.40392	-0.00737	-0.00000
5	0.3390	0.6610	1.41088	-0.00865	0.00003
6	0.3759	0.6241	1.41436	-0.00918	-0.00000
7	0.4451	0.5549	1.42121	-0.00985	0.00000
8	0.4906	0.5094	1.42584	-0.01016	-0.00006
9	0.5590	0.4410	1.43326	-0.01018	0.00000
10	0.6437	0.3563	1.44292	-0.00972	0.00001
11	0.7008	0.2992	1.44979	-0.00906	0.00001
12	0.7314	0.2686	1.45363	-0.00854	0.00005
13	0.7996	0.2004	1.46237	-0.00721	-0.00004
14	0.8452	0.1548	1.46856	-0.00598	-0.00002
15	0.9006	0.0994	1.47642	-0.00414	0.00003
16	0.9237	0.0763	1.47975	-0.00332	-0.00001
17	0.9694	0.0306	1.48660	-0.00143	-0.00001
			1.49136		0.00001

**VALORES CALCULADOS DEL AJUSTE**

X <sub>1</sub>	n	n <sup>E</sup>
0.	1.38267	
0.05	1.38639	-0.00178
0.10	1.39025	-0.00335
0.15	1.39426	-0.00474
0.20	1.39843	-0.00598
0.25	1.40276	-0.00708
0.30	1.40724	-0.00803
0.35	1.41189	-0.00882
0.40	1.41671	-0.00945
0.45	1.42171	-0.00990
0.50	1.42689	-0.01016
0.55	1.43227	-0.01021
0.60	1.43785	-0.01006
0.65	1.44365	-0.00968
0.70	1.44968	-0.00908
0.75	1.45594	-0.00824
0.80	1.46246	-0.00715
0.85	1.46924	-0.00581
0.90	1.47631	-0.00419
0.95	1.48367	-0.00227
1.00	1.49135	

COEF	GRADO DEL POLINOMIO	
	CUATRO	CUATRO
A <sub>0</sub>	1.38267	-0.04063
A <sub>1</sub>	0.07281	-0.00638
A <sub>2</sub>	0.02968	-0.00010
A <sub>3</sub>	0.00007	0.00079
A <sub>4</sub>	0.00611	-0.00287
σ	0.00003	0.00003

$$10^3 n^E$$

6

 $n_D$ 

146

$$n^E = x_1 x_2 \sum_{i=0}^L A_i (x_1 - x_2)^i$$

142

$$n = \sum_{i=0}^L A_i x_1^i$$

$$A_0 = 0,04063$$

$$A_0 = 1,38267$$

$$A_1 = 0,00638$$

$$A_1 = 0,07281$$

$$A_2 = 0,00010$$

$$A_2 = 0,02968$$

$$A_3 = 0,00079$$

$$A_3 = 0,00007$$

$$A_4 = -0,00287$$

$$A_4 = 0,00611$$

138

0

0,2

0,4

0,6

0,8

1

0

0,2

0,4

0,6

0,8

1

 $x_1$ 
 $x_1$ 

TOLUENO (1) + n-HEPTANO (2) 30,0 °C

FIG. 4.10

**TABLA 4.21****PRESIONES DE VAPOR (mm. de Hg)****TOLUENO(1) + n-HEPTANO(2)****TEMPERATURA = 75.0 C**

<b>X<sub>1</sub></b>	<b>Y<sub>1</sub></b>	<b>P</b>	<b>P<sub>1</sub></b>	<b>P<sub>2</sub></b>
0.0912	0.0798	358.55	28.61	329.94
0.1556	0.1339	354.49	47.47	307.02
0.1896	0.1636	353.21	57.79	295.42
0.2431	0.2058	349.94	72.02	277.92
0.3366	0.2824	342.13	96.62	245.51
0.3715	0.3102	338.74	105.08	233.66
0.4363	0.3610	332.74	120.12	212.62
0.4897	0.4031	327.86	132.16	195.70
0.5375	0.4419	322.56	142.54	180.02
0.5774	0.4762	318.07	151.46	166.61
0.6005	0.4964	315.17	156.45	158.72
0.6327	0.5235	311.89	163.27	148.62
0.6637	0.5516	307.80	169.78	138.02
0.6843	0.5706	305.16	174.12	131.04
0.7015	0.5884	302.63	178.07	124.56
0.7774	0.6663	291.91	194.50	97.41
0.8508	0.7566	278.15	210.45	67.70
0.8777	0.7900	273.79	216.29	57.50
0.8932	0.8113	270.39	219.37	51.02
0.9165	0.8470	265.44	224.83	40.61
0.9359	0.8787	261.38	229.67	31.71
0.9491	0.9011	257.87	232.37	25.50
0.9637	0.9269	254.43	235.83	18.60
0.9775	0.9527	250.97	239.10	11.87

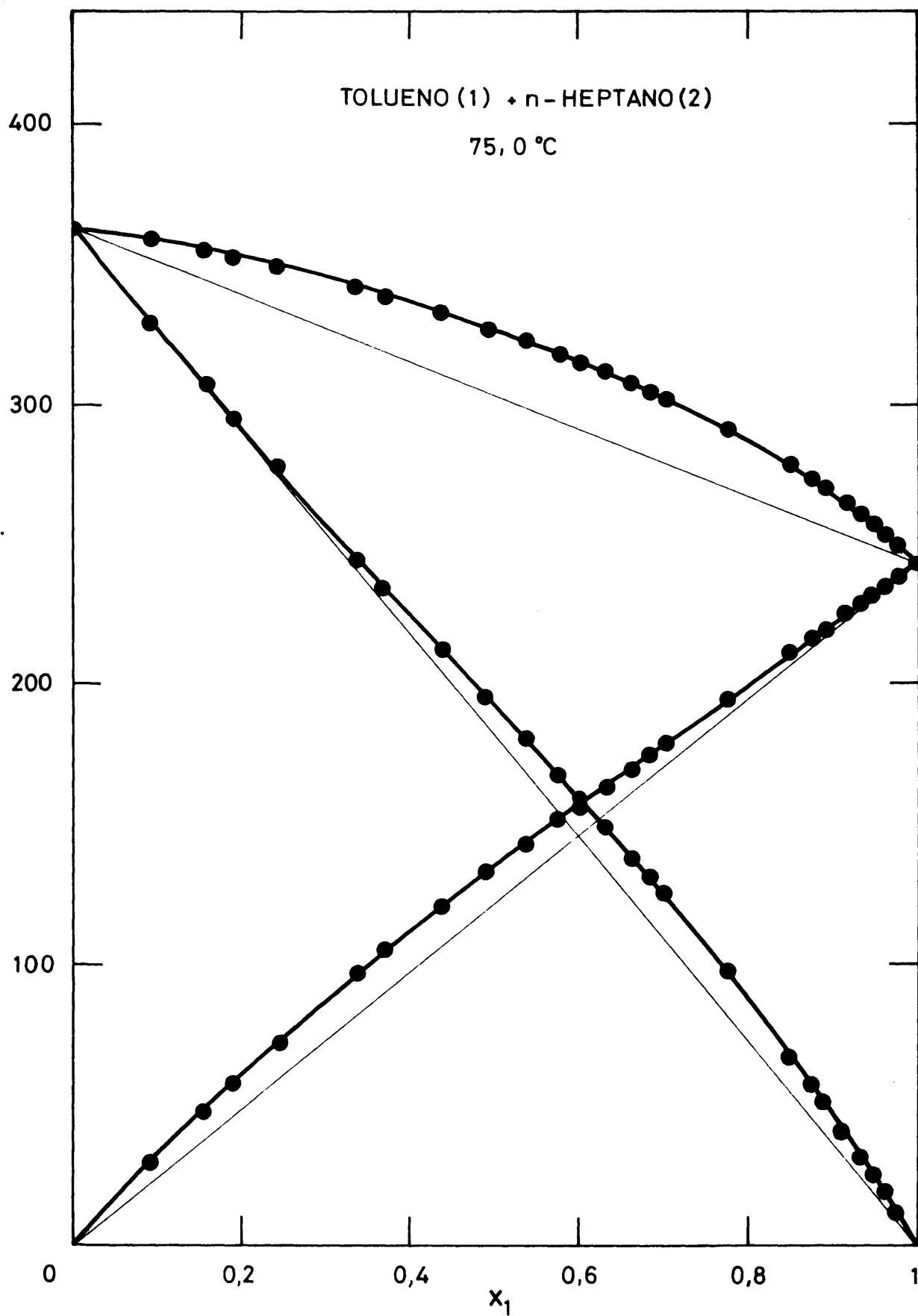


FIG. 4.11

TABLA 4.22

SISTEMA

TOLUENO(1) +n-HEPTANO(2)

TEMPERATURA = 75.00 C

$V_1 = 113.350$      $B_{11} = -1657.0$   
 $V_2 = 157.622$      $B_{22} = -1842.0$   
 $B_{12} = -1747.9$

VALORES EXPERIMENTALES (J/mol)

$x_1$	$y_1$	P	$\mu_1^E$	$\mu_2^E$	$\mu_1^E - \mu_2^E$	$G^E$
0.0000		362.23				
0.0912	0.0798	358.55	702.14	7.51	694.63	70.86
0.1556	0.1339	354.49	621.89	12.99	608.90	107.74
0.1896	0.1636	353.21	619.54	20.82	598.72	134.34
0.2431	0.2058	349.94	538.17	42.61	495.56	163.08
0.3366	0.2824	342.13	448.61	67.44	381.17	195.74
0.3715	0.3102	338.74	406.80	81.58	325.22	202.40
0.4363	0.3610	332.74	330.09	124.99	205.09	214.48
0.4897	0.4031	327.86	273.54	174.33	99.22	222.91
0.5375	0.4419	322.56	224.04	218.70	5.34	221.57
0.5774	0.4762	318.07	193.63	256.88	-63.25	220.36
0.6005	0.4964	315.17	174.51	280.01	-105.50	216.66
0.6327	0.5235	311.89	147.67	333.74	-186.07	216.01
0.6637	0.5516	307.80	123.31	375.91	-252.60	208.26
0.6843	0.5706	305.16	108.55	409.32	-300.77	203.50
0.7015	0.5884	302.63	102.11	425.51	-323.41	198.64
0.7774	0.6663	291.91	62.76	565.91	-503.15	174.76
0.8508	0.7566	278.15	32.97	674.56	-641.59	128.69
0.8777	0.7900	273.79	23.20	778.22	-755.02	115.54
0.8932	0.8113	270.39	14.17	825.65	-811.48	100.84
0.9165	0.8470	265.44	11.97	878.83	-866.86	84.35
0.9359	0.8787	261.38	14.03	928.59	-914.56	72.65
0.9491	0.9011	257.87	8.05	966.88	-958.83	56.85
0.9637	0.9269	254.43	7.51	1032.44	-1024.93	44.72
0.9775	0.9527	250.97	7.01	1118.14	-1111.14	32.01
1.0000		243.87				

TABLA 4.23

SISTEMA

TOLUENO(1) +n-HEPTANO(2)

TEMPERATURA = 75.00 C

AJUSTE POR MINIMOS CUADRADOS DE DATOS EXPERIMENTALES DE  $G^E$

COEF	GRADO DEL POLINOMIO				
	UNO	DOS	TRES	CUATRO	CINCO
A <sub>0</sub>	936.43	862.18	885.78	910.48	892.57
A <sub>1</sub>	227.87	160.43	-13.46	44.68	174.96
A <sub>2</sub>		253.43	149.75	-194.28	26.52
A <sub>3</sub>			332.54	176.86	-570.39
A <sub>4</sub>				496.78	140.65
A <sub>5</sub>					847.34
$\sigma$	11.03	5.37	4.24	4.37	3.28

VALORES CALCULADOS DEL AJUSTE

X <sub>1</sub>	GRADO DEL POLINOMIO				
	UNO	DOS	TRES	CUATRO	CINCO
0.05	34.74	43.85	36.90	43.22	36.31
0.10	67.87	80.64	73.99	77.70	75.74
0.15	99.06	111.44	108.95	107.43	110.94
0.20	127.95	137.15	140.15	134.39	139.63
0.25	154.22	158.50	166.57	159.10	162.25
0.30	177.51	176.10	187.71	181.21	180.23
0.35	197.49	190.39	203.46	199.94	194.96
0.40	213.81	201.66	214.03	214.36	207.16
0.45	226.13	210.05	219.85	223.72	216.79
0.50	234.11	215.55	221.44	227.62	223.14
0.55	237.41	217.99	219.35	226.02	225.17
0.60	235.68	217.06	214.02	219.32	221.89
0.65	228.59	212.29	205.70	208.21	212.77
0.70	215.79	203.05	194.38	193.47	197.94
0.75	196.94	188.58	179.63	175.76	178.25
0.80	171.70	167.95	160.55	155.19	154.88
0.85	139.73	140.08	135.63	130.88	128.59
0.90	100.69	103.74	102.70	100.43	98.35
0.95	54.22	57.56	58.78	59.29	59.30



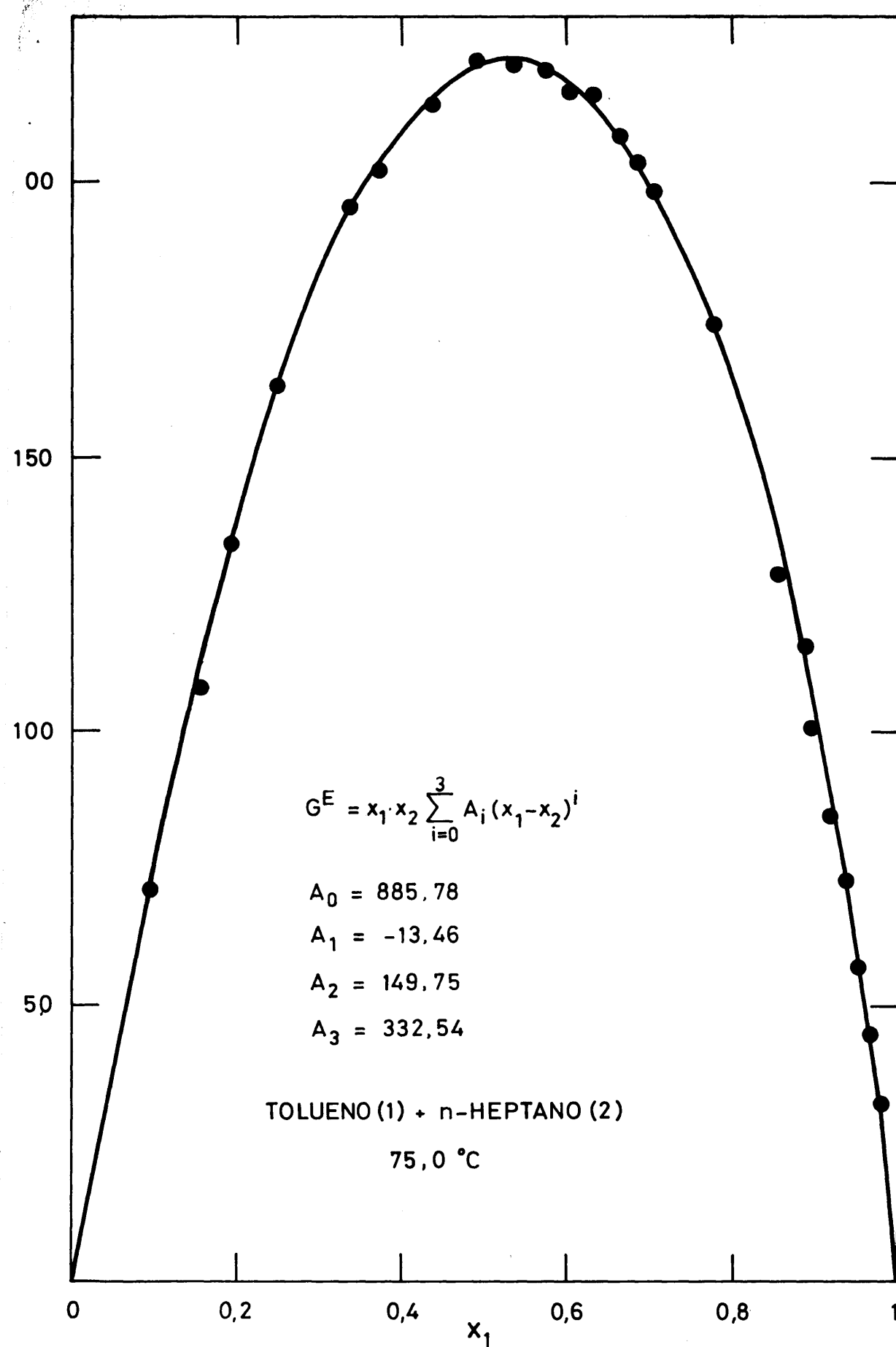


FIG. 4.12

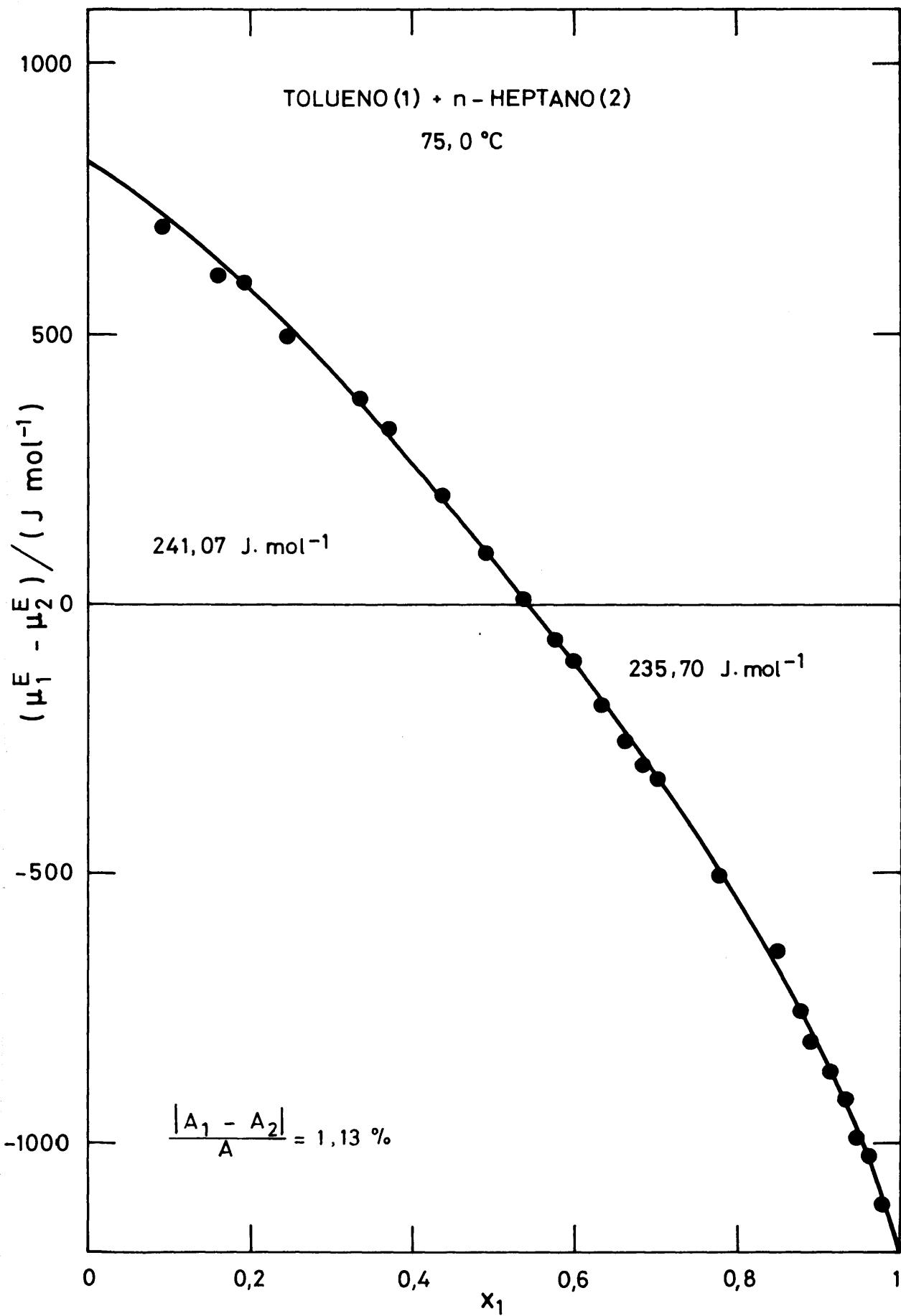


FIG. 4.13

**TABLA 4.24**

**CALCULO DE  $G^E$  POR EL METODO DE BARKER**

**POLINOMIO DE GRADO = 3**

**COEFICIENTES**

$A_0 = 887.39$   
 $A_1 = 149.34$   
 $A_2 = 145.53$   
 $A_3 = 13.39$

$x_1$	$\Delta Y$	$\Delta P$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$\Delta G^E$	$G^E$
0.0912	0.0001	-0.01	1.2723	1.0028	-0.03	70.89
0.1556	0.0013	-0.56	1.2297	1.0076	-3.84	111.57
0.1896	0.0036	0.24	1.2104	1.0109	4.11	130.23
0.2431	0.0032	0.60	1.1838	1.0171	7.18	155.90
0.3366	0.0053	0.09	1.1454	1.0308	5.12	190.62
0.3715	0.0050	-0.28	1.1331	1.0370	1.98	200.42
0.4363	0.0031	-0.30	1.1123	1.0501	0.33	214.14
0.4897	0.0008	0.12	1.0966	1.0631	1.91	221.00
0.5375	-0.0011	-0.09	1.0834	1.0768	-2.02	223.59
0.5774	-0.0015	-0.11	1.0729	1.0901	-2.68	223.04
0.6005	-0.0018	-0.30	1.0669	1.0988	-4.87	221.52
0.6327	-0.0038	0.31	1.0589	1.1122	-1.86	217.87
0.6637	-0.0044	0.15	1.0514	1.1269	-4.31	212.57
0.5843	-0.0050	0.22	1.0466	1.1377	-4.51	208.02
0.7015	-0.0038	0.02	1.0426	1.1475	-4.91	203.55
0.7774	-0.0039	0.43	1.0264	1.2001	-1.29	176.05
0.8508	0.0008	-0.79	1.0132	1.2704	-6.93	135.63
0.8777	-0.0009	0.01	1.0092	1.3026	-1.36	116.90
0.8932	-0.0012	-0.23	1.0072	1.3229	-4.22	105.06
0.9165	0.0001	-0.14	1.0046	1.3564	-1.40	85.75
0.9359	0.0009	0.27	1.0028	1.3872	4.44	68.21
0.9491	0.0009	-0.01	1.0018	1.4098	1.36	55.49
0.9637	0.0005	0.29	1.0009	1.4365	4.08	40.64
0.9775	-0.0002	0.56	1.0004	1.4635	6.18	25.83
$\sigma$	0.0028	0.33			3.91	

4.10.- Resultados experimentales del sistema Tolueno (1) +  
Ciclohexano (2). 75°C.

**SISTEMA**

**TOLUENO(1) + CICLOHEXANO(2)**

**MEZCLAS DE COMPOSICION CONOCIDA**

**TEMPERATURA = 30.00 C**

**VALORES EXPERIMENTALES**

Nº	$x_1$	$x_2$	$n$	$n^E$	$n_{exp} - n_{cal}$
1	0.0674	0.9326	1.42096		-0.00000
2	0.1110	0.8890	1.42482	-0.00088	-0.00001
3	0.1660	0.8340	1.42743	-0.00134	0.00002
4	0.2074	0.7926	1.43077	-0.00187	0.00001
5	0.3248	0.6752	1.43331	-0.00225	-0.00003
6	0.3797	0.6203	1.44097	-0.00285	0.00001
7	0.4675	0.5325	1.44463	-0.00306	-0.00002
8	0.5785	0.4215	1.45075	-0.00312	0.00002
9	0.6423	0.3577	1.45868	-0.00300	-0.00001
10	0.6786	0.3214	1.46339	-0.00278	0.00000
11	0.6786	0.3214	1.46611	-0.00262	0.00000
12	0.7564	0.2436	1.47200	-0.00220	-0.00002
13	0.8428	0.1572	1.47877	-0.00151	0.00003
14	0.8923	0.1077	1.48265	-0.00112	-0.00000
15	0.9492	0.0508	1.48719	-0.00058	-0.00002
16	0.9722	0.0278	1.48907	-0.00032	-0.00000
17			1.49135		0.00001

**VALORES CALCULADOS DEL AJUSTE**

$x_1$	$n$	$n^E$
0.	1.42096	
0.05	1.42381	-0.00066
0.10	1.42675	-0.00124
0.15	1.42977	-0.00175
0.20	1.43288	-0.00217
0.25	1.43606	-0.00251
0.30	1.43931	-0.00277
0.35	1.44264	-0.00296
0.40	1.44604	-0.00308
0.45	1.44950	-0.00313
0.50	1.45303	-0.00312
0.55	1.45661	-0.00305
0.60	1.46026	-0.00292
0.65	1.46396	-0.00273
0.70	1.46772	-0.00250
0.75	1.47153	-0.00222
0.80	1.47539	-0.00188
0.85	1.47930	-0.00150
0.90	1.48327	-0.00106
0.95	1.48728	-0.00056
1.00	1.49134	

COEF	GRADO DEL POLINOMIO	
	CUATRO	TRES
$A_0$	1.42096	-0.01247
$A_1$	0.05605	0.00176
$A_2$	0.01861	-0.00053
$A_3$	-0.00551	-0.00077
$A_4$	0.00122	
$\sigma$	0.00002	0.00002

1,48

24

$10^{-n_F} = 16$

1,46

$n_D$

$$n^E = x_1 x_2 \sum_{i=0}^3 A_i (x_1 - x_2)^i$$

$$n = \sum_{i=0}^4 A_i x_1^i$$

$$A_0 = -0,01247$$

$$A_0 = 1,42096$$

$$A_1 = 0,00176$$

$$A_1 = 0,05605$$

$$A_2 = -0,00053$$

$$A_2 = 0,01861$$

$$A_3 = -0,00077$$

$$A_3 = -0,00551$$

$$A_4 = 0,00122$$

1,42



FIG. 4. 14.-TOLUENO (1) + CICLOHEXANO (2) 30,00 °C

TABLA 4.26

PRESIONES DE VAPOR (mm.de Hg)

TOLUENO(1) +CICLOHEXANO(2)

TEMPERATURA = 75.0 C

$x_1$	$y_1$	P	$P_1$	$P_2$
0.0307	0.0154	629.57	9.70	619.87
0.0925	0.0481	609.65	29.32	580.33
0.1961	0.1001	579.14	57.97	521.17
0.2843	0.1492	550.11	82.08	468.03
0.3326	0.1782	533.30	95.03	438.27
0.3597	0.1922	524.84	100.87	423.97
0.4123	0.2234	506.53	113.16	393.37
0.4420	0.2436	494.57	120.48	374.09
0.5455	0.3150	456.93	143.93	313.00
0.5776	0.3408	444.33	151.43	292.90
0.6166	0.3678	430.48	158.33	272.15
0.6407	0.3910	420.18	164.29	255.89
0.6654	0.4175	408.43	170.52	237.91
0.6897	0.4358	400.73	174.64	226.09
0.7888	0.5505	356.69	196.36	160.33
0.9574	0.8690	269.75	234.41	35.34
0.9829	0.9451	254.93	240.93	14.00

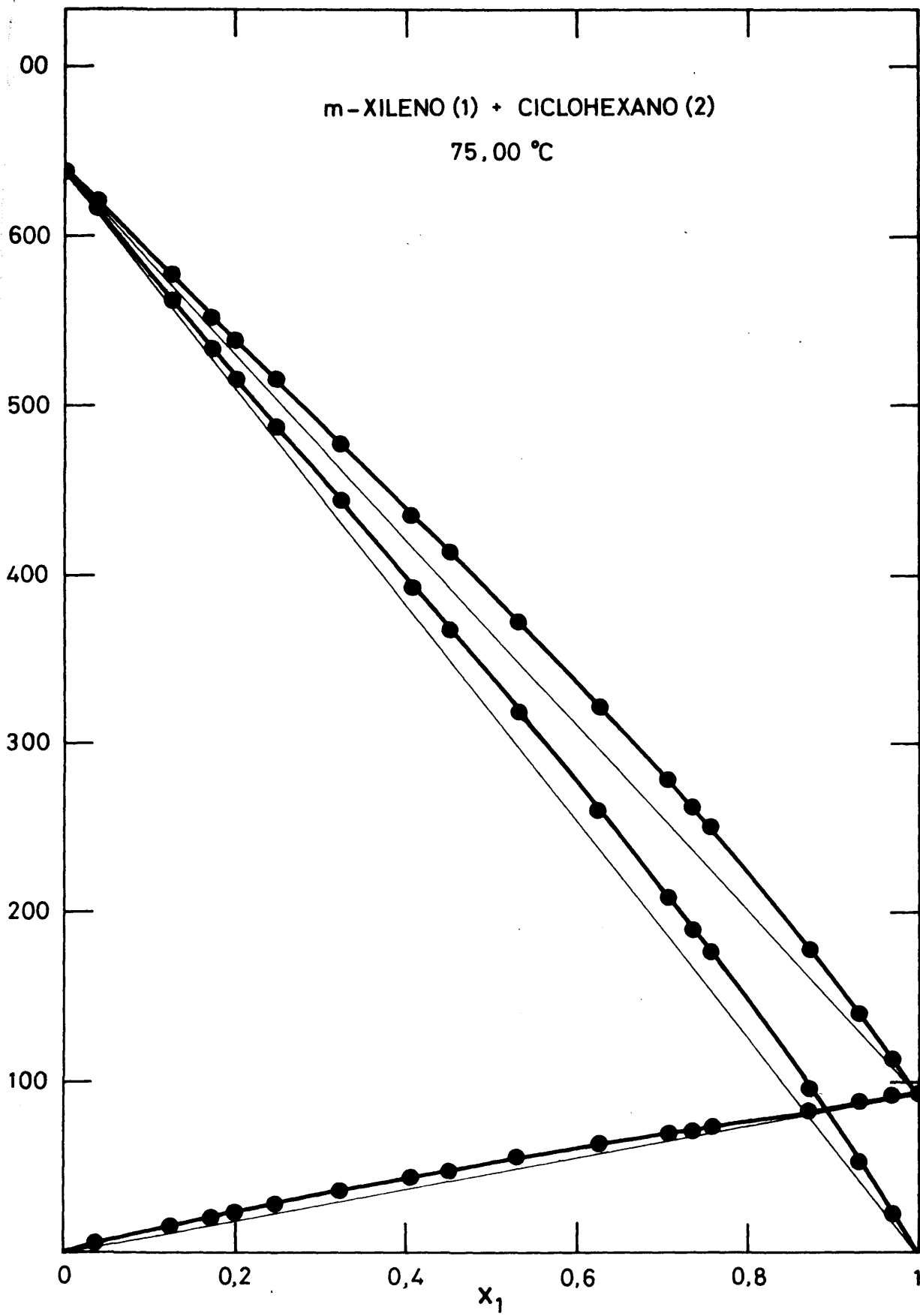


FIG. 4. 19



TABLA 4.27

SISTEMA

TOLUENO(1) + CICLOHEXANO(2)

TEMPERATURA = 75.00 C

$V_1 = 113.350$      $B_{11} = -1657.0$   
 $V_2 = 116.043$      $B_{22} = -1123.0$   
                       $B_{12} = -1372.7$

VALORES EXPERIMENTALES(J/mol)

$x_1$	$y_1$	P	$\mu_1^E$	$\mu_2^E$	$\mu_1^E - \mu_2^E$	$G^E$
0.0000		638.51				
0.0307	0.0154	629.57	659.98	6.00	653.98	26.07
0.0925	0.0481	609.65	675.46	9.16	666.30	70.79
0.1961	0.1001	579.14	480.05	53.87	426.18	137.45
0.2843	0.1492	550.11	417.94	83.82	334.12	178.81
0.3326	0.1782	533.30	391.85	98.65	293.20	196.17
0.3597	0.1922	524.84	339.67	124.02	215.65	201.59
0.4123	0.2234	506.53	281.41	158.39	123.02	209.11
0.4420	0.2436	494.57	264.19	165.04	99.15	208.86
0.5455	0.3150	456.93	178.67	249.05	-70.37	210.66
0.5776	0.3408	444.33	162.97	271.10	-108.13	208.65
0.6166	0.3678	430.48	106.05	341.10	-235.05	196.17
0.6407	0.3910	420.18	104.39	352.43	-248.04	193.51
0.6654	0.4175	408.43	105.31	349.68	-244.38	187.07
0.6897	0.4358	400.73	72.33	421.72	-349.39	180.75
0.7888	0.5505	356.69	33.17	547.93	-514.75	141.89
0.9574	0.8690	269.75	5.44	819.28	-813.84	40.11
0.9829	0.9451	254.93	12.26	783.01	-770.75	25.44
1.0000		243.87				

TABLA 4.28

SISTEMA

TOLUENO(1) + CICLOHEXANO(2)

TEMPERATURA = 75.00 C

AJUSTE POR MINIMOS CUADRADOS DE DATOS EXPERIMENTALES DE  $G^E$

COEF	GRADO DEL POLINOMIO				
	UNO	DOS	TRES	CUATRO	CINCO
A <sub>0</sub>	900.94	821.51	830.77	877.67	879.56
A <sub>1</sub>	139.01	128.45	-127.59	-136.65	40.80
A <sub>2</sub>		278.43	237.59	-337.03	-403.68
A <sub>3</sub>			399.67	381.14	-742.70
A <sub>4</sub>				638.81	682.50
A <sub>5</sub>					1074.03
$\sigma$	14.56	11.10	5.03	4.85	5.76

VALORES CALCULADOS DEL AJUSTE

X <sub>1</sub>	GRADO DEL POLINOMIO				
	UNO	DOS	TRES	CUATRO	CINCO
0.05	36.85	44.24	40.22	41.27	41.37
0.10	71.08	80.73	79.22	75.40	80.68
0.15	102.46	110.67	114.68	105.93	113.64
0.20	130.81	135.15	145.04	134.21	140.02
0.25	155.89	155.04	169.50	160.13	161.28
0.30	177.52	171.08	187.79	182.78	179.06
0.35	195.48	183.83	200.12	200.93	194.28
0.40	209.55	193.67	207.02	213.48	206.87
0.45	219.54	200.83	209.26	219.69	215.88
0.50	225.23	205.38	207.69	219.42	219.89
0.55	226.42	207.19	203.14	213.12	217.54
0.60	222.90	206.00	196.31	201.82	208.10
0.65	214.45	201.36	187.61	186.96	191.91
0.70	200.87	192.66	177.10	170.06	170.57
0.75	181.96	179.13	164.31	152.37	146.70
0.80	157.50	159.81	148.17	134.31	123.24
0.85	127.28	133.60	126.86	114.87	101.99
0.90	91.09	99.22	97.68	90.85	81.46
0.95	48.74	55.23	56.99	55.99	53.67

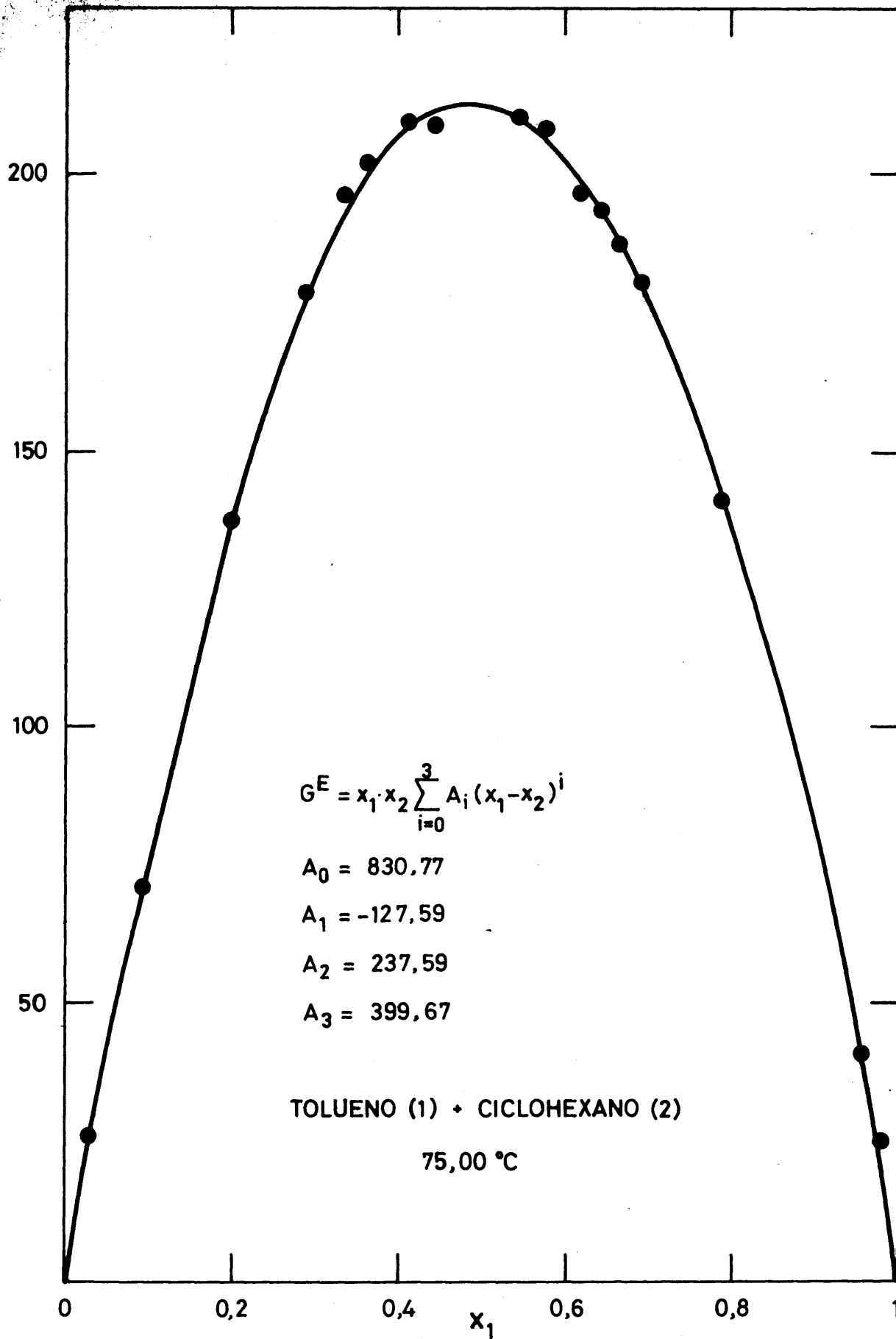


FIG. 4.16

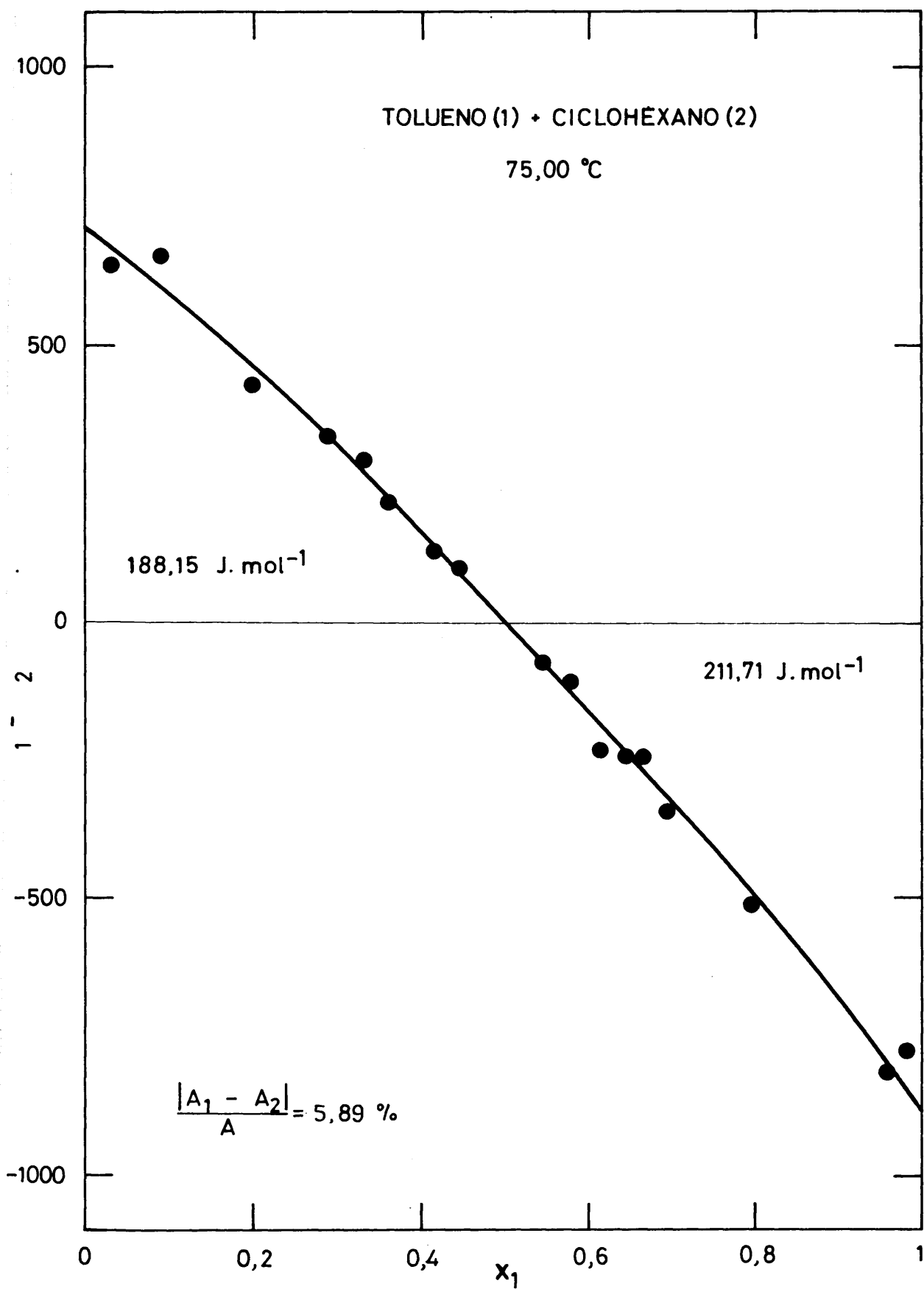


FIG. 4.17

TABLA 4.29

CALCULO DE  $G^E$  POR EL METODO DE BARKER

POLINOMIO DE GRADO = 2

COEFICIENTES

$$\begin{aligned} A_0 &= 860.46 \\ A_1 &= 10.76 \\ A_2 &= 118.71 \end{aligned}$$

$x_1$	$\Delta Y$	$\Delta P$	$y_1$	$y_2$	$\Delta G^E$	$G^E$
0.0307	-0.0013	0.22	1.3577	1.0004	-2.34	28.42
0.0925	-0.0010	-0.98	1.2907	1.0037	-7.32	78.11
0.1961	-0.0024	0.65	1.2078	1.0149	-4.08	141.53
0.2843	-0.0003	0.22	1.1574	1.0286	0.18	178.63
0.3326	0.0016	-0.37	1.1353	1.0374	3.01	193.16
0.3597	-0.0001	0.41	1.1242	1.0428	1.96	199.63
0.4123	-0.0008	0.47	1.1050	1.0542	0.19	208.92
0.4420	0.0005	-0.85	1.0953	1.0612	-3.44	212.31
0.5455	-0.0006	-0.21	1.0662	1.0894	-3.16	213.82
0.5776	0.0002	-0.47	1.0584	1.0997	-2.39	211.04
0.6166	-0.0051	0.93	1.0495	1.1135	-9.36	205.54
0.6407	-0.0031	0.29	1.0443	1.1229	-7.43	200.94
0.6654	0.0005	-1.37	1.0393	1.1332	-8.18	195.26
0.6897	-0.0049	0.92	1.0345	1.1441	-7.93	188.68
0.7888	-0.0035	0.06	1.0177	1.1989	-9.09	150.98
0.9574	0.0022	-0.40	1.0009	1.3511	0.56	39.55
0.9829	0.0031	0.20	1.0001	1.3839	8.94	16.50
$\sigma$	0.0024	0.64			5.70	

4.11.- Resultados experimentales del sistema m-Xileno (1) +  
Ciclohexano (2). 75°C.

TABLA 4.30

SISTEMA

m-XILENO(1) + CICLOHEXANO(2)

MEZCLAS DE COMPOSICION CONOCIDA

TEMPERATURA = 30.00 C

VALORES EXPERIMENTALES

Nº	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	n	n <sup>E</sup>	n <sub>exp</sub> -n <sub>cal</sub>
			1.42096		0.00009
1	0.0490	0.9510	1.42401	-0.00043	-0.00005
2	0.0522	0.9478	1.42420	-0.00047	-0.00007
3	0.1009	0.8991	1.42749	-0.00064	-0.00003
4	0.1505	0.8495	1.43090	-0.00076	-0.00001
5	0.2041	0.7959	1.43466	-0.00081	0.00003
6	0.2483	0.7517	1.43779	-0.00082	0.00004
7	0.3429	0.6571	1.44451	-0.00082	-0.00000
8	0.3967	0.6033	1.44845	-0.00071	0.00005
9	0.3987	0.6013	1.44854	-0.00076	-0.00000
10	0.4398	0.5602	1.45154	-0.00068	0.00001
11	0.4802	0.5198	1.45443	-0.00066	-0.00003
12	0.5009	0.4991	1.45599	-0.00057	0.00002
13	0.5487	0.4513	1.45946	-0.00050	0.00001
14	0.6085	0.3915	1.46374	-0.00047	-0.00006
15	0.6526	0.3474	1.46700	-0.00035	-0.00001
16	0.6979	0.3021	1.47024	-0.00033	-0.00005
17	0.7656	0.2344	1.47517	-0.00021	-0.00002
18	0.8104	0.1896	1.47848	-0.00008	0.00006
19	0.8452	0.1548	1.48098	-0.00006	0.00005
20	0.9169	0.0831	1.48610	-0.00003	0.00001
21	0.9379	0.0621	1.48759	-0.00004	-0.00001
			1.49204		-0.00002

VALORES CALCULADOS DEL AJUSTE

X <sub>1</sub>	n	n <sup>E</sup>
0.	1.42087	
0.05	1.42412	-0.00044
0.10	1.42746	-0.00067
0.15	1.43087	-0.00077
0.20	1.43435	-0.00080
0.25	1.43787	-0.00080
0.30	1.44143	-0.00078
0.35	1.44502	-0.00076
0.40	1.44864	-0.00073
0.45	1.45227	-0.00068
0.50	1.45590	-0.00063
0.55	1.45954	-0.00056
0.60	1.46318	-0.00047
0.65	1.46682	-0.00038
0.70	1.47044	-0.00028
0.75	1.47406	-0.00019
0.80	1.47767	-0.00012
0.85	1.48128	-0.00007
0.90	1.48487	-0.00004
0.95	1.48847	-0.00003
1.00	1.49206	

COEF	GRADO DEL POLINOMIO	
	CUATRO	CUATRO
A <sub>0</sub>	1.42087	-0.00251
A <sub>1</sub>	0.06409	0.00256
A <sub>2</sub>	0.02015	0.00063
A <sub>3</sub>	-0.01973	0.00281
A <sub>4</sub>	0.00668	-0.00450
σ	0.00004	0.00003

100

1,48

80

60

1,46

$n_D$

$$n^E = x_1 x_2 \sum_{i=0}^4 A_i (x_1 - x_2)^i$$

$$A_0 = -0,00251$$

$$A_1 = 0,00256$$

$$A_2 = 0,00063$$

$$A_3 = 0,00281$$

$$A_4 = -0,00450$$

$$n = \sum_{i=0}^4 A_i x_1^i$$

$$A_0 = 1,42087$$

$$A_1 = 0,06409$$

$$A_2 = 0,02015$$

$$A_3 = -0,01973$$

$$A_4 = 0,00668$$

1,44

1,42

0

0,2

0,4

0,6

0,8

1

0

0,2

0,4

0,6

0,8

1

$x_1$

FIG. 4.18.-m-XILENO (1) + CICLOHEXANO (2) 30,00 °C



TABLA 4.31

PRESIONES DE VAPOR (mm.de Hg)

m-XILENO(1) + CICLOHEXANO(2)

TEMPERATURA = 75.0 C

$x_1$	$y_1$	P	$P_1$	$P_2$
0.0360	0.0075	619.53	4.65	614.88
0.1251	0.0261	575.38	15.02	560.36
0.1729	0.0365	552.06	20.15	531.91
0.2009	0.0428	538.61	23.05	515.56
0.2461	0.0536	516.77	27.70	489.07
0.3229	0.0737	477.87	35.22	442.65
0.4063	0.0989	436.16	43.14	393.02
0.4505	0.1141	414.12	47.25	366.87
0.5317	0.1463	371.96	54.42	317.54
0.6269	0.1944	322.40	62.67	259.73
0.7089	0.2503	277.59	69.48	208.11
0.7371	0.2744	261.38	71.72	189.66
0.7564	0.2928	250.14	73.24	176.90
0.8726	0.4604	179.37	82.58	96.79
0.9317	0.6220	140.25	87.24	53.01
0.9711	0.7991	113.40	90.62	22.78

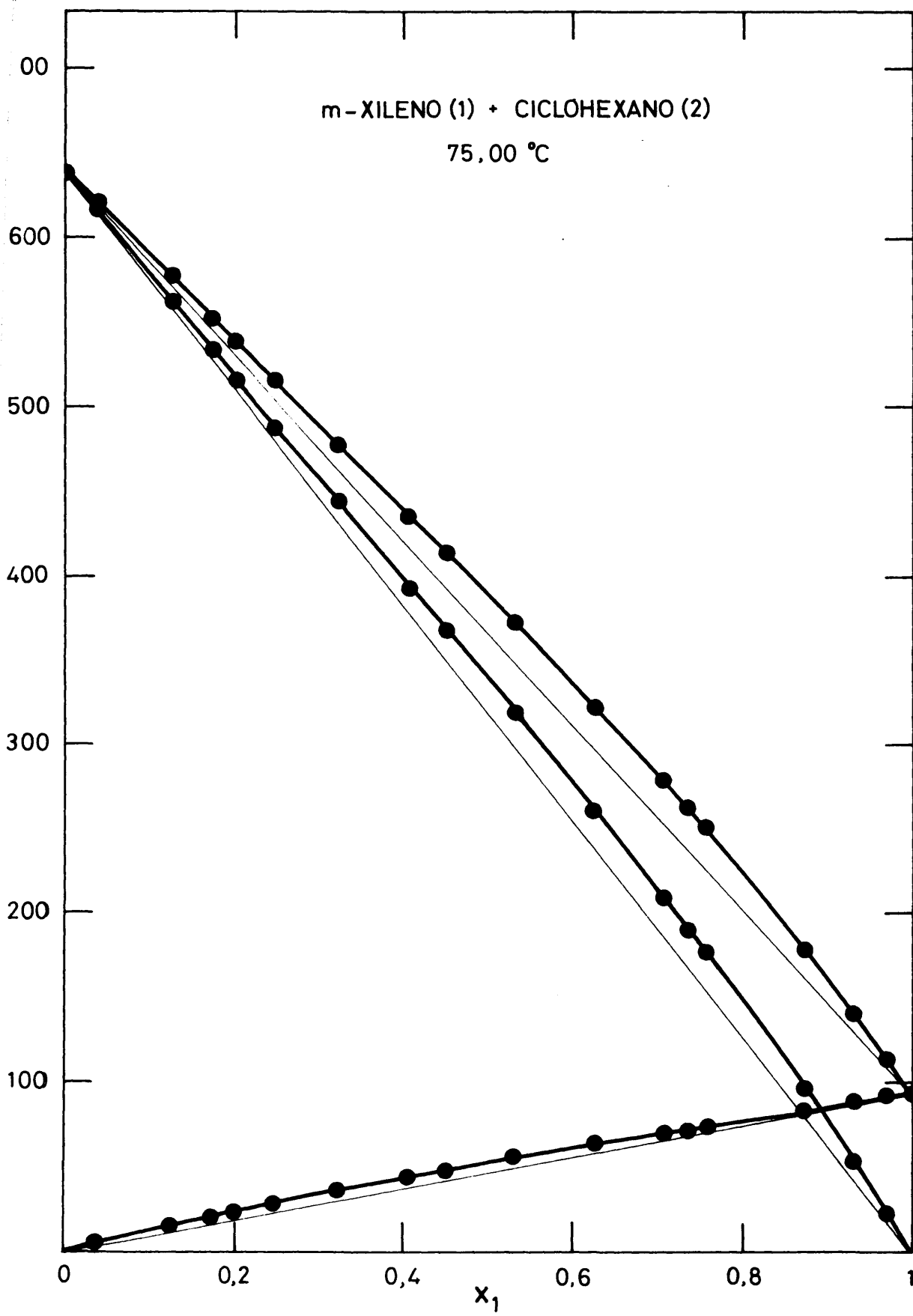


FIG. 4.19

TABLA 4.32

SISTEMA

m-XILENO(1) + CICLOHEXANO(2)

TEMPERATURA = 75.00 C

$V_1 = 130.159$      $B_{11} = -2768.0$   
 $V_2 = 116.043$      $B_{22} = -1123.0$   
 $B_{12} = -1823.7$

VALORES EXPERIMENTALES (J/mol)

$x_1$	$y_1$	P	$\mu_1^E$	$\mu_2^E$	$\mu_1^E - \mu_2^E$	$G^E$
0.0000		638.51				
0.0360	0.0075	619.53	764.69	0.12	764.56	27.65
0.1251	0.0261	575.38	569.84	19.39	550.45	88.25
0.1729	0.0365	552.06	492.10	35.04	457.06	114.07
0.2009	0.0428	538.61	451.72	46.58	405.15	127.97
0.2461	0.0536	516.77	403.27	66.08	337.19	149.06
0.3229	0.0737	477.87	325.67	94.87	230.81	169.39
0.4063	0.0989	436.16	261.90	138.08	123.82	188.39
0.4505	0.1141	414.12	234.30	166.36	67.94	196.97
0.5317	0.1463	371.96	177.90	218.29	-40.38	196.81
0.6269	0.1944	322.40	127.19	302.66	-175.47	192.66
0.7089	0.2503	277.59	85.37	387.27	-301.90	173.26
0.7371	0.2744	261.38	70.05	416.21	-346.16	161.05
0.7564	0.2928	250.14	59.81	437.25	-377.44	151.75
0.8726	0.4604	179.37	18.58	580.12	-561.54	90.12
0.9317	0.6220	140.25	1.64	649.23	-647.59	45.87
0.9711	0.7991	113.40	1.74	699.05	-697.31	21.89
1.0000		93.01				

**TABLA 4.33**

SISTEMA

m-XILENO(1) + CICLOHEXANO(2)

TEMPERATURA = 75.00 C

AJUSTE POR MINIMOS CUADRADOS DE DATOS EXPERIMENTALES DE  $G^E$

COEF	GRADO DEL POLINOMIO				
	UNO	DOS	TRES	CUATRO	CINCO
A <sub>0</sub>	798.33	809.70	808.38	797.75	799.05
A <sub>1</sub>	-3.11	-1.58	59.34	60.28	123.82
A <sub>2</sub>		-32.79	-24.99	71.12	54.52
A <sub>3</sub>			-104.57	-102.68	-409.11
A <sub>4</sub>				-111.88	-94.58
A <sub>5</sub>					282.64
$\sigma$	4.04	4.13	2.62	1.85	1.77

VALORES CALCULADOS DEL AJUSTE

X <sub>1</sub>	GRADO DEL POLINOMIO				
	UNO	DOS	TRES	CUATRO	CINCO
0.05	38.05	37.27	38.52	38.12	38.05
0.10	72.07	71.10	71.86	72.16	73.17
0.15	102.06	101.33	100.78	101.84	103.17
0.20	128.03	127.81	125.82	127.18	127.76
0.25	149.98	150.43	147.29	148.36	147.59
0.30	167.91	169.07	165.34	165.63	163.61
0.35	181.83	183.64	179.99	179.25	176.63
0.40	191.75	194.09	191.12	189.40	187.08
0.45	197.66	200.36	198.57	196.15	194.93
0.50	199.58	202.42	202.10	199.44	199.76
0.55	197.51	200.28	201.46	199.08	200.86
0.60	191.45	193.94	196.42	194.79	197.44
0.65	181.41	183.43	186.80	186.22	188.82
0.70	167.39	168.80	172.50	173.00	174.63
0.75	149.39	150.13	153.51	154.84	154.94
0.80	127.43	127.51	129.98	131.65	130.29
0.85	101.51	101.05	102.23	103.62	101.61
0.90	71.63	70.87	70.77	71.38	69.97
0.95	37.79	37.13	36.35	36.16	36.16

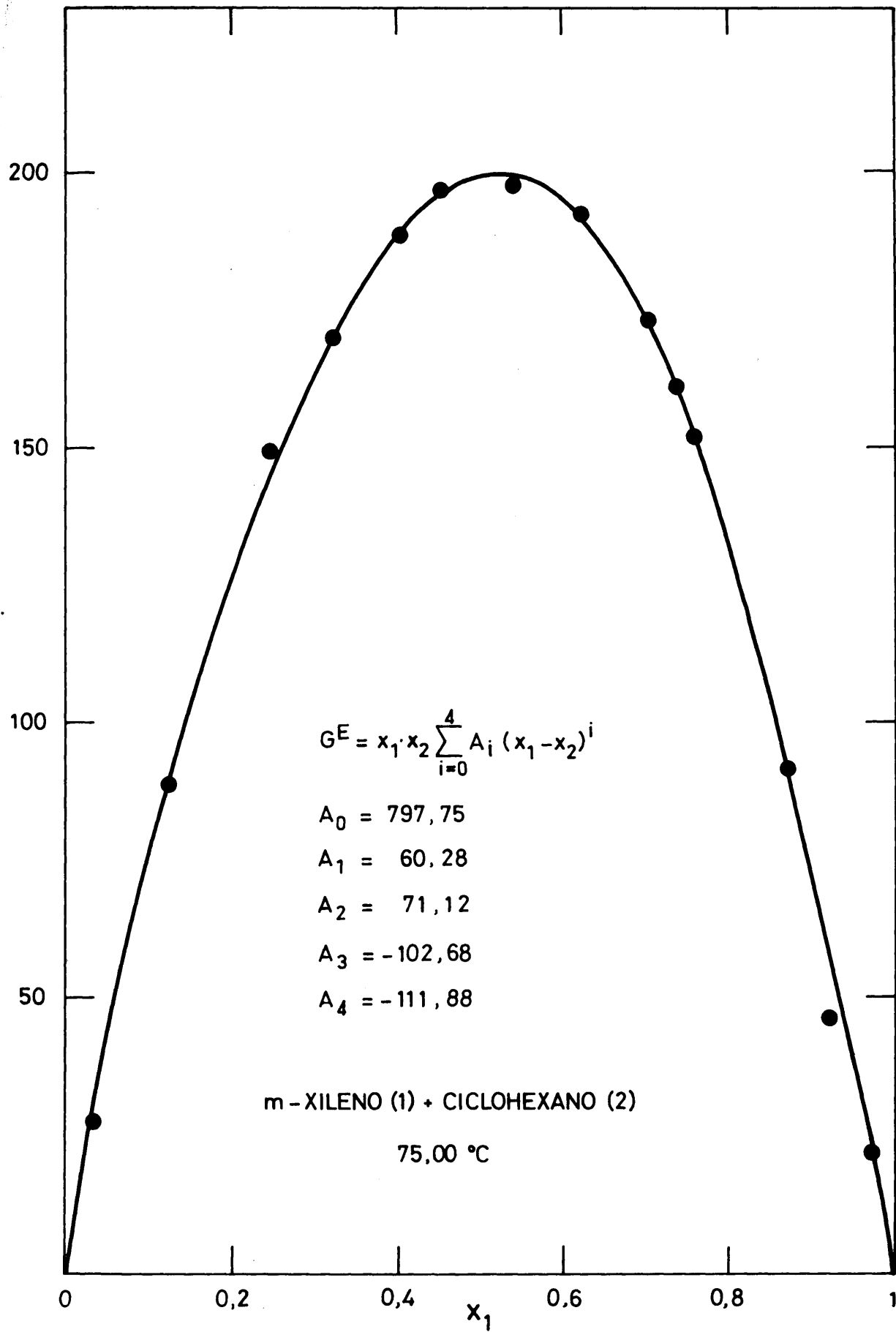


FIG. 4.20

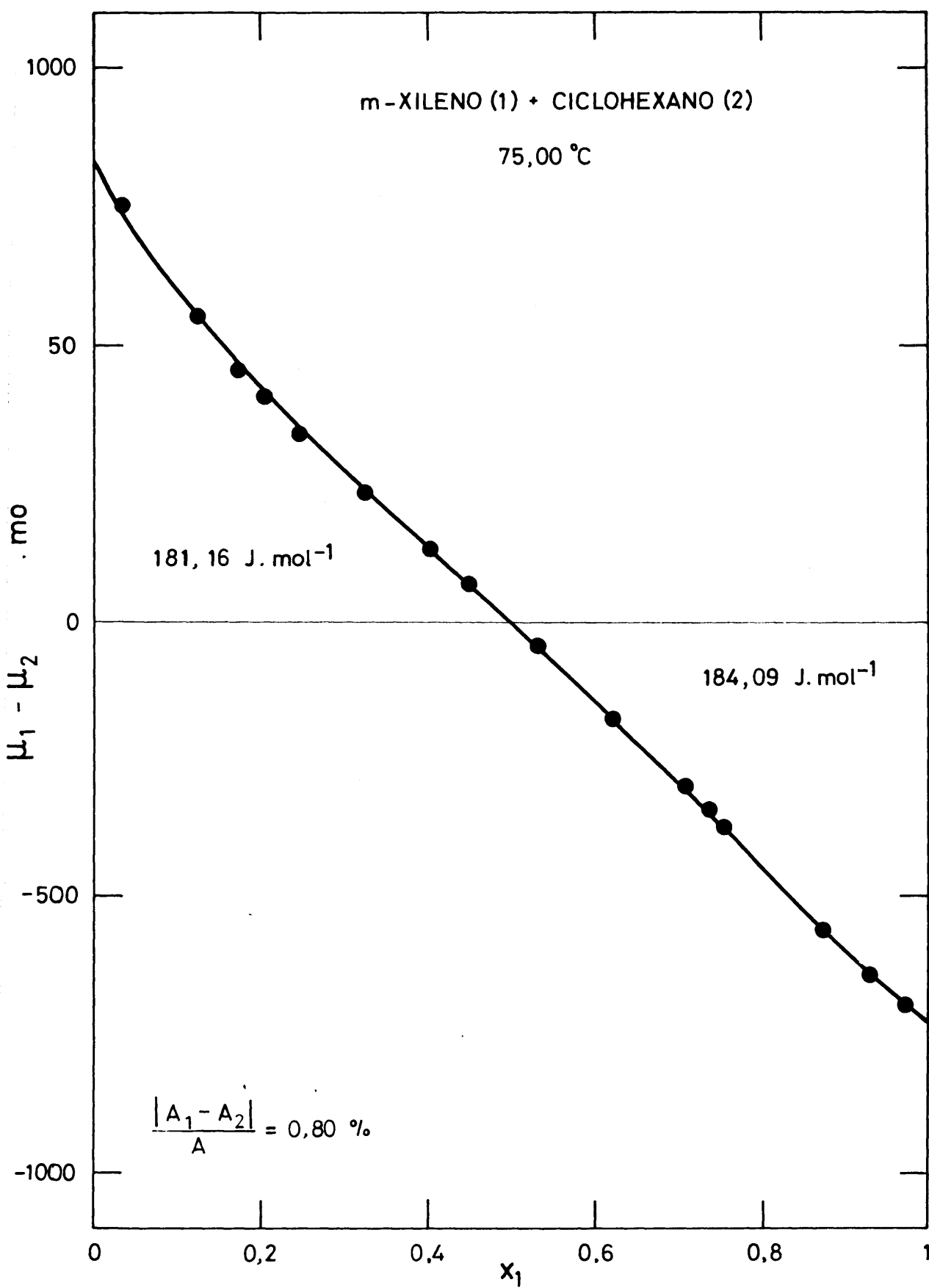


FIG. 4.21

**TABLA 4.34**

**CALCULO DE  $G^E$  POR EL METODO DE BARKER**

**POLINOMIO DE GRADO = 2**

**COEFICIENTES**

$$A_0 = 780.53$$

$$A_1 = -36.94$$

$$A_2 = 67.62$$

$x_1$	$\Delta Y$	$\Delta P$	$v_1$	$v_2$	$\Delta G^E$	$G^E$
0.0360	-0.0001	-0.36	1.3186	1.0005	-2.65	30.30
0.1251	-0.0005	0.19	1.2394	1.0059	-4.37	92.62
0.1729	-0.0006	0.38	1.2054	1.0108	-5.15	119.21
0.2009	-0.0007	0.63	1.1876	1.0143	-4.77	132.74
0.2461	-0.0007	0.87	1.1620	1.0206	-2.47	151.53
0.3229	-0.0004	-0.32	1.1257	1.0336	-5.97	175.37
0.4063	0.0002	-0.59	1.0942	1.0505	-2.13	190.52
0.4505	0.0005	-0.35	1.0802	1.0607	2.68	194.29
0.5317	0.0010	-0.76	1.0583	1.0818	2.98	193.83
0.6269	0.0012	0.17	1.0378	1.1113	11.27	181.39
0.7089	0.0009	0.60	1.0238	1.1422	12.93	160.32
0.7371	0.0008	0.41	1.0197	1.1542	10.25	150.81
0.7564	0.0007	0.29	1.0171	1.1629	8.15	143.61
0.8726	0.0011	-0.20	1.0051	1.2259	2.24	87.88
0.9317	0.0026	-0.73	1.0015	1.2667	-4.97	50.85
0.9711	0.0032	-0.42	1.0003	1.2980	-0.72	22.61
$\sigma$	0.0012	0.50			6.29	

4.12.- Resultados experimentales del sistema o-Xileno (1) +  
Tolueno (2). 75°C.



**TABLA 4.36**

SISTEMA

O-XILENO(1) + TOLUENO(2)

MEZCLAS DE COMPOSICION CONOCIDA

TEMPERATURA = 30.00 C

VALORES EXPERIMENTALES

Nº	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	n	n <sup>E</sup>	n <sub>exp</sub> - n <sub>cal</sub>
			1.49135		0.00001
1	0.0729	0.9271	1.49198	0.00001	-0.00001
2	0.0781	0.9219	1.49204	0.00002	0.00001
3	0.1155	0.8845	1.49238	0.00004	0.00002
4	0.1418	0.8582	1.49258	0.00002	-0.00001
5	0.2040	0.7960	1.49312	0.00003	-0.00002
6	0.2351	0.7649	1.49340	0.00004	-0.00001
7	0.2599	0.7401	1.49363	0.00006	0.00000
8	0.2834	0.7166	1.49382	0.00005	-0.00001
9	0.3233	0.6767	1.49419	0.00008	0.00001
10	0.4229	0.5771	1.49504	0.00008	0.00000
11	0.4413	0.5587	1.49521	0.00010	0.00001
12	0.4734	0.5266	1.49549	0.00010	0.00002
13	0.5897	0.4103	1.49645	0.00007	-0.00001
14	0.6137	0.3863	1.49668	0.00010	0.00001
15	0.6351	0.3649	1.49685	0.00008	0.00000
16	0.7648	0.2352	1.49791	0.00004	-0.00003
17	0.7834	0.2166	1.49808	0.00005	-0.00002
18	0.8958	0.1042	1.49904	0.00005	0.00001
19	0.9215	0.0785	1.49927	0.00006	0.00003
20	0.9586	0.0414	1.49955	0.00002	-0.00000
			1.49988		-0.00001

VALORES CALCULADOS DEL AJUSTE

X <sub>1</sub>	n
0.	1.49134
0.05	1.49179
0.10	1.49223
0.15	1.49267
0.20	1.49310
0.25	1.49354
0.30	1.49398
0.35	1.49441
0.40	1.49484
0.45	1.49527
0.50	1.49570
0.55	1.49613
0.60	1.49655
0.65	1.49697
0.70	1.49740
0.75	1.49782
0.80	1.49823
0.85	1.49865
0.90	1.49907
0.95	1.49948
1.00	1.49989

COEF	GRADO DEL POLINOMIO
	DOS
A <sub>0</sub>	1.49134
A <sub>1</sub>	0.00888
A <sub>2</sub>	-0.00033
σ	0.00001

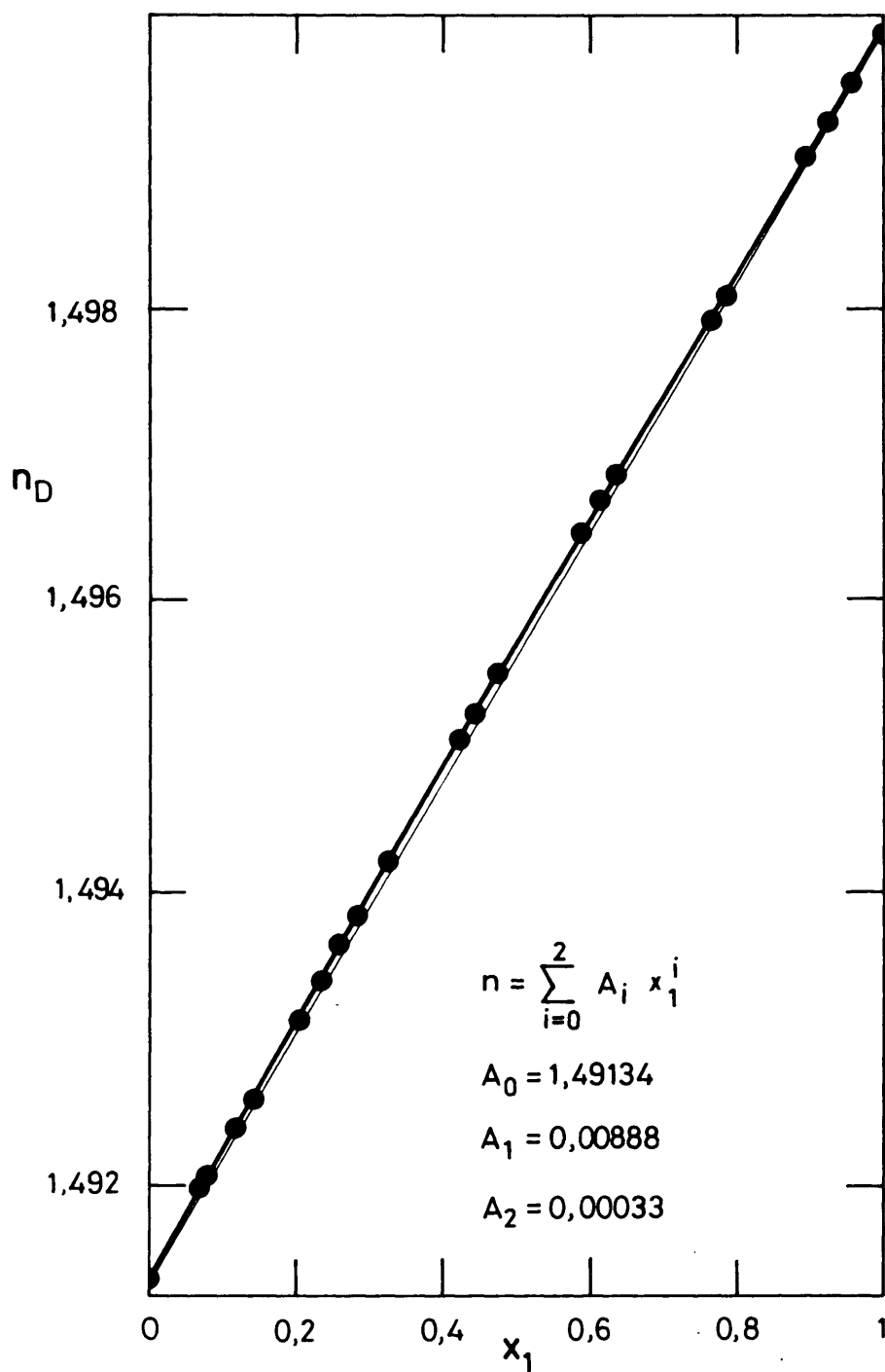
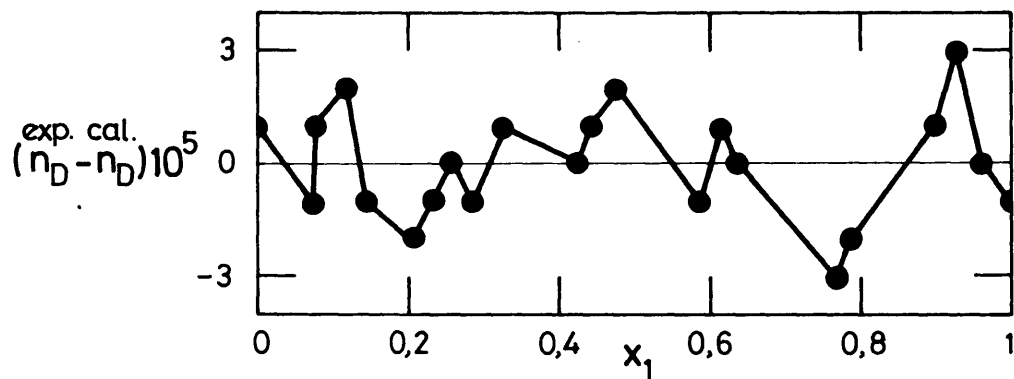


FIGURA 4.22.-o-Xileno (1) + Tolueno (2)

30,0 °C

TABLA 4.38

PRESIONES DE VAPOR (mm. de Hg)

O-XILENO(1) + TOLUENO(2)

TEMPERATURA = 75.0 C

X <sub>1</sub>	Y <sub>1</sub>	P	P <sub>1</sub>	P <sub>2</sub>
0.0530	0.0191	235.36	4.50	230.86
0.0847	0.0311	230.23	7.16	223.07
0.1301	0.0492	222.90	10.97	211.93
0.2409	0.0983	205.06	20.16	184.90
0.2799	0.1175	198.79	23.36	175.43
0.2960	0.1258	196.19	24.68	171.51
0.3387	0.1487	189.32	28.15	161.17
0.4152	0.1941	176.99	34.35	142.64
0.4431	0.2122	172.48	36.60	135.88
0.4699	0.2305	168.14	38.76	129.38
0.5296	0.2748	158.47	43.55	114.92
0.5683	0.3064	152.21	46.64	105.57
0.5883	0.3238	148.96	48.23	100.73
0.5989	0.3333	147.24	49.08	98.16
0.6083	0.3420	145.70	49.83	95.87
0.6355	0.3680	141.28	51.99	89.29
0.6817	0.4162	133.71	55.65	78.06
0.7352	0.4793	124.93	59.88	65.05
0.8705	0.6882	102.54	70.57	31.97
0.9309	0.8150	92.44	75.34	17.10

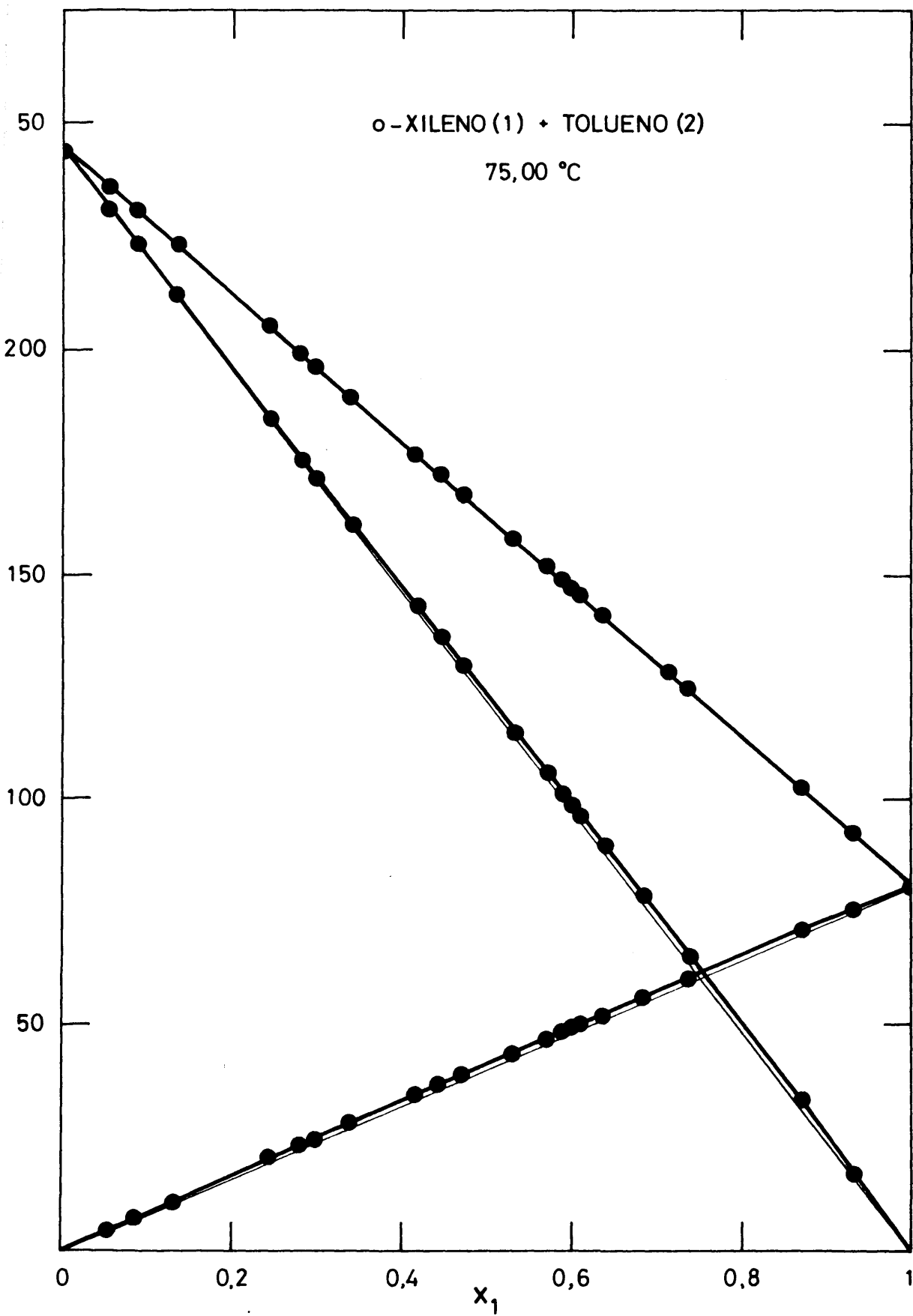


FIG. 4.23

TABLA 4.37

SISTEMA

o-XILENO(1) + TOLUENO(2)

TEMPERATURA = 75.00 C

$V_1 = 127.721$      $B_{11} = -2846.0$   
 $V_2 = 113.350$      $B_{22} = -1657.0$   
                       $B_{12} = -2198.2$

VALORES EXPERIMENTALES (J/mol)

$x_1$	$y_1$	P	$\mu_1^E$	$\mu_2^E$	$\mu_1^E - \mu_2^E$	$G^E$
0.0000		243.87				
0.0530	0.0191	235.36	82.07	1.00	81.07	5.30
0.0847	0.0311	230.23	74.29	1.35	72.94	7.53
0.1301	0.0492	222.90	68.71	2.10	66.61	10.77
0.2409	0.0983	205.06	53.96	5.76	48.21	17.37
0.2799	0.1175	198.79	48.50	7.73	40.76	19.14
0.2960	0.1258	196.19	47.03	8.34	38.69	19.79
0.3387	0.1487	189.32	40.42	11.08	29.34	21.02
0.4152	0.1941	176.99	31.83	16.31	15.52	22.75
0.4431	0.2122	172.48	28.61	18.42	10.19	22.93
0.4699	0.2305	168.14	25.92	20.42	5.50	23.00
0.5296	0.2748	158.47	20.72	25.52	-4.80	22.98
0.5683	0.3064	152.21	17.32	29.91	-12.59	22.75
0.5883	0.3238	148.96	15.82	31.99	-16.16	22.48
0.5989	0.3333	147.24	14.86	33.33	-18.47	22.27
0.6083	0.3420	145.70	14.51	33.90	-19.38	22.10
0.6355	0.3680	141.28	12.47	37.42	-24.95	21.57
0.6817	0.4162	133.71	9.05	42.54	-33.49	19.71
0.7352	0.4793	124.93	5.67	49.66	-43.98	17.32
0.8705	0.6882	102.54	0.69	69.64	-68.95	9.61
0.9309	0.8150	92.44	-0.24	79.23	-79.47	5.25
1.0000		80.81				

TABLA 4.38

SISTEMA

o-XILENO(1) + TOLUENO(2)

TEMPERATURA = 75.00 C

AJUSTE POR MINIMOS CUADRADOS DE DATOS EXPERIMENTALES DE  $G^E$

COEF	GRADO DEL POLINOMIO				
	UNO	DOS	TRES	CUATRO	CINCO
A <sub>0</sub>	92.53	92.97	92.93	93.50	93.54
A <sub>1</sub>	-8.16	-8.39	-1.33	-2.05	-5.82
A <sub>2</sub>		-1.94	-2.48	-11.02	-9.37
A <sub>3</sub>			-13.41	-12.07	14.53
A <sub>4</sub>				11.55	8.60
A <sub>5</sub>					-30.14
$\sigma$	0.30	0.29	0.16	0.17	0.19

VALORES CALCULADOS DEL AJUSTE

X <sub>1</sub>	GRADO DEL POLINOMIO				
	UNO	DOS	TRES	CUATRO	CINCO
0.05	4.74	4.70	4.84	4.88	4.94
0.10	8.92	8.86	8.93	8.91	8.83
0.15	12.53	12.48	12.40	12.30	12.13
0.20	15.59	15.57	15.32	15.18	15.04
0.25	18.11	18.13	17.75	17.62	17.58
0.30	20.12	20.16	19.72	19.66	19.73
0.35	21.61	21.68	21.26	21.28	21.43
0.40	22.60	22.70	22.37	22.46	22.62
0.45	23.10	23.21	23.03	23.17	23.27
0.50	23.13	23.24	23.23	23.37	23.38
0.55	22.70	22.80	22.96	23.06	22.99
0.60	21.82	21.89	22.19	22.22	22.11
0.65	20.49	20.54	20.92	20.85	20.78
0.70	18.75	18.75	19.14	18.99	19.02
0.75	16.58	16.55	16.87	16.67	16.82
0.80	14.02	13.96	14.13	13.95	14.17
0.85	11.07	10.98	10.99	10.88	11.07
0.90	7.74	7.65	7.51	7.50	7.56
0.95	4.05	3.98	3.80	3.87	3.76

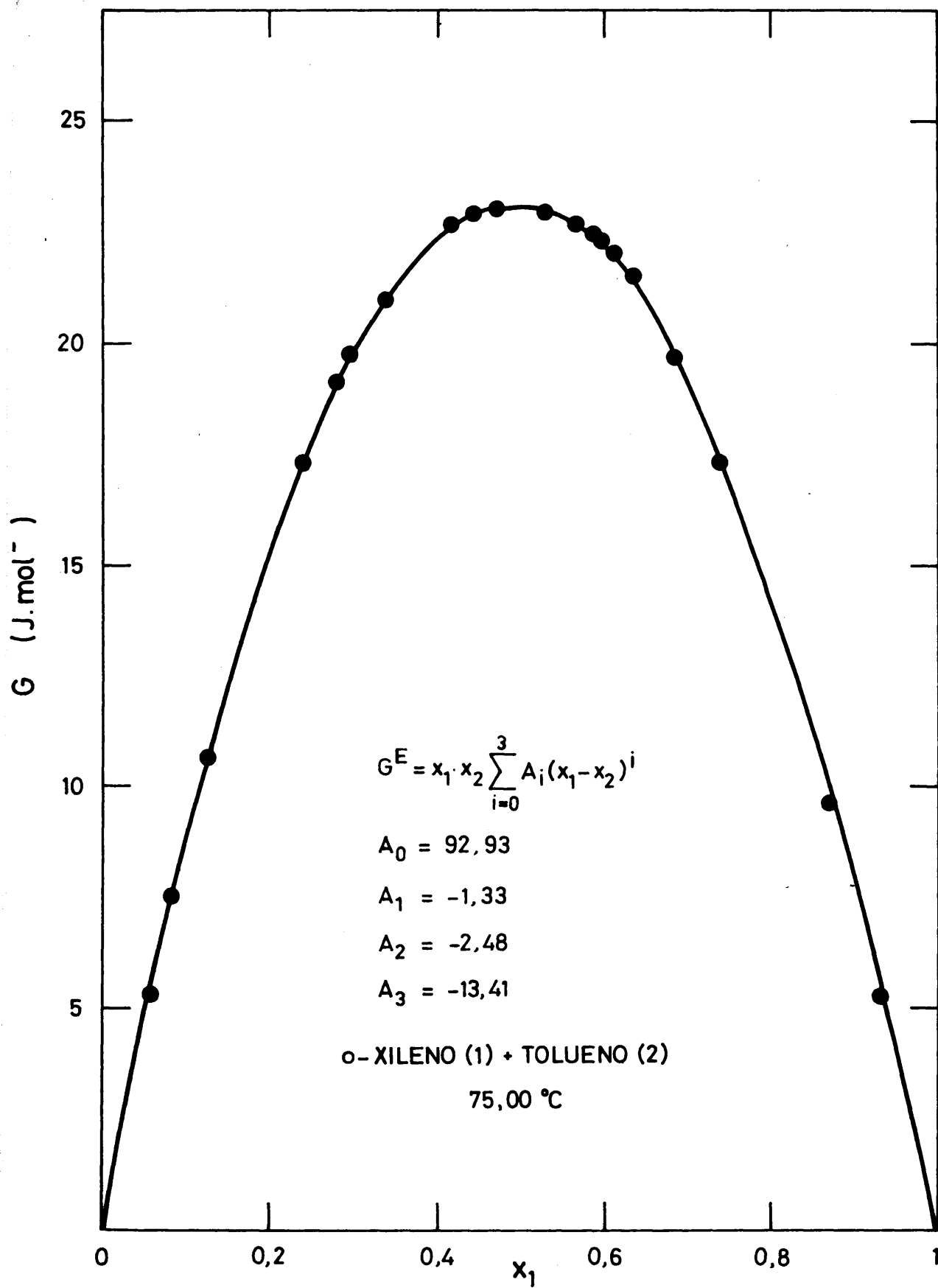


FIG. 4.24

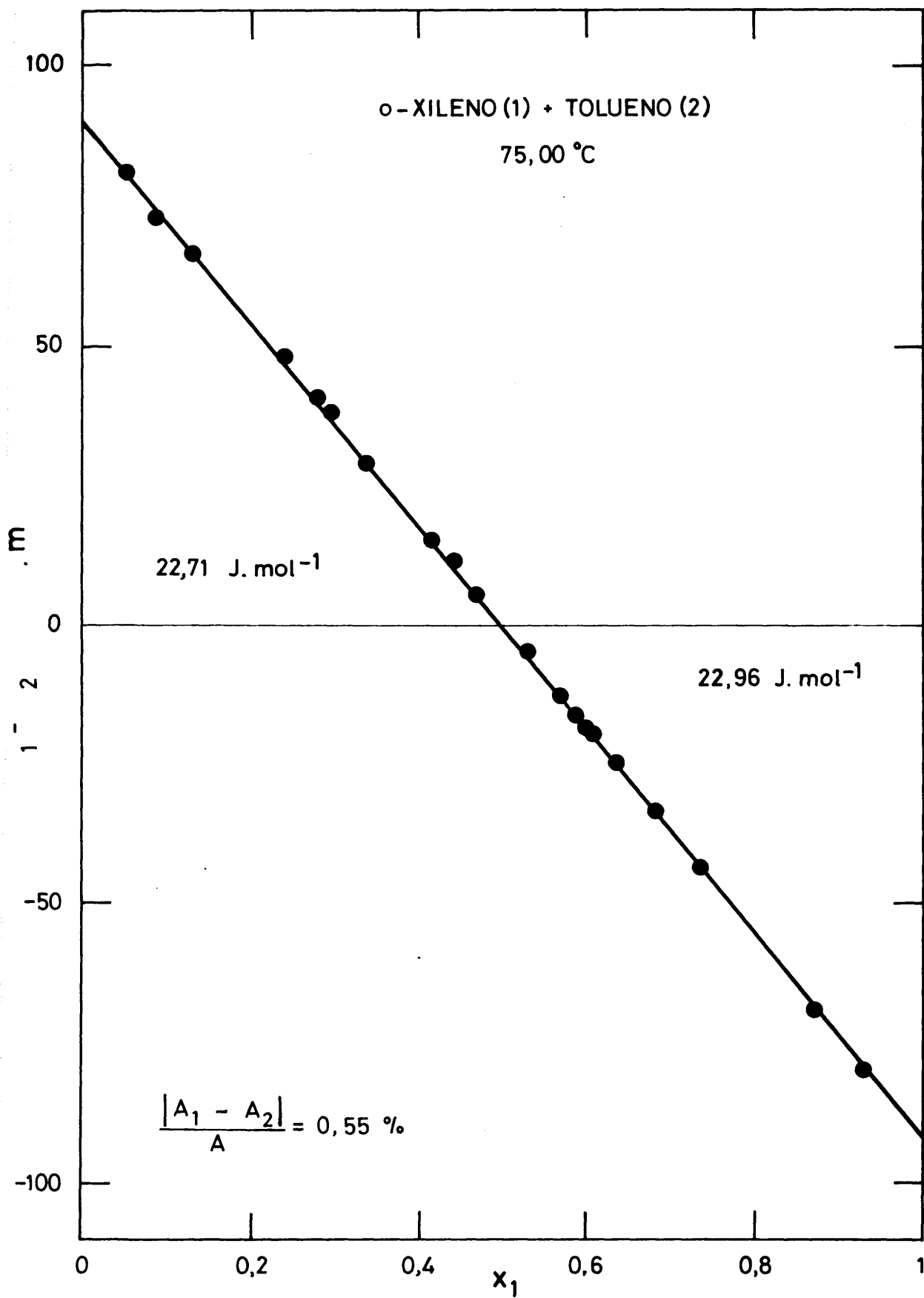


FIG. 4.25



TABLA 4.39

CALCULO DE  $G^E$  POR EL METODO DE BARKER

POLINOMIO DE GRADO = 3

COEFICIENTES

$A_0 = 91.38$   
 $A_1 = -2.28$   
 $A_2 = 0.56$   
 $A_3 = -7.27$

$x_1$	$\Delta Y$	$\Delta P$	$y_1$	$y_2$	$\Delta G^E$	$G^E$
0.0530	-0.0000	0.04	1.0305	1.0001	0.33	4.97
0.0847	-0.0001	0.02	1.0278	1.0003	-0.06	7.58
0.1301	-0.0000	-0.00	1.0245	1.0007	-0.13	10.90
0.2409	0.0001	-0.01	1.0180	1.0021	0.23	17.14
0.2799	0.0001	-0.00	1.0161	1.0028	0.37	18.77
0.2960	0.0001	-0.01	1.0154	1.0031	0.44	19.36
0.3387	0.0001	-0.00	1.0136	1.0039	0.32	20.70
0.4152	0.0001	0.01	1.0106	1.0057	0.46	22.30
0.4431	0.0001	0.00	1.0096	1.0064	0.32	22.62
0.4699	0.0001	-0.01	1.0087	1.0072	0.21	22.80
0.5296	0.0001	-0.01	1.0068	1.0091	0.24	22.73
0.5683	0.0001	0.01	1.0057	1.0105	0.41	22.34
0.5883	0.0001	0.01	1.0052	1.0112	0.45	22.03
0.5989	0.0001	0.01	1.0049	1.0116	0.44	21.83
0.6083	0.0001	-0.00	1.0046	1.0120	0.46	21.64
0.6355	0.0001	0.01	1.0040	1.0131	0.57	21.00
0.6817	0.0001	-0.01	1.0029	1.0151	0.12	19.59
0.7352	0.0001	-0.02	1.0019	1.0176	-0.14	17.46
0.8705	-0.0001	0.00	1.0004	1.0240	-0.20	9.81
0.9309	-0.0002	0.01	1.0001	1.0266	-0.23	5.48
$\sigma$	0.0001	0.01			0.33	

4.13.- Resultados experimentales del sistema n-Heptano(1)  
+ Ciclohexano(2). 60°C

Como ya se indicó en el apartado 4.6, la determinación de la fracción molar en este sistema se ha realizado por picnometría.

Para la preparación de las mezclas de composición conocida se procedió de igual forma que en los anteriores sistemas y una vez preparadas dichas mezclas se determinaron sus densidades a 25°C según técnica ya descrita en el capítulo II mediante la fórmula (2.22) con los picnómetros cuyas características se expresan en la Tabla 2.5.

De esta forma se dispone de una tabla de valores densidad-fracción molar a través de los cuales y mediante la fórmula (4.15) se calculó el volumen de exceso,  $V^E$ . Los resultados obtenidos vienen dados en la parte superior de la tabla 4.40'

Ajustándose dichos resultados, por mínimos cuadrados, a dos tipos de ecuaciones:

$$V^E = x_1 x_2 \sum_{i=0}^n A_i (x_1 - x_2)^i \quad (4.79)$$

y

$$V^E = x_1 x_2 / \sum_{i=0}^n A_i (x_1 - x_2)^i \quad (4.80)$$

La primera se llama serie directa y la segunda serie inversa.

En la parte inferior de la citada tabla se expre-

san en primer lugar los valores calculados mediante los dos ajustes, para el polinomio de cuarto grado en el cual la desviación standard resultó ser menor. A continuación se dan los valores de los coeficientes de las ecuaciones (4.79) y (4.80) para el mismo grado junto con las desviaciones standard.

Los valores experimentales de  $v^E$  se encuentran representados frente a la fracción molar  $x_1$  por medio de circulos negros en la figura 4.26, igualmente se han representado en trazo continuo los valores calculados del ajuste de cuarto grado para las dos series.

Posteriormente se relacionó las densidades de las fases líquida y de vapor medidas experimentalmente, para cada una de las presiones en el equilibrio, por medio de los coeficientes que figuran en la tabla 4.40 de la serie directa, con la fracción molar, obteniéndose los resultados que se expresan en la tabla 4.41.

A partir de aquí, se procedió de igual forma que en los sistemas anteriores, por lo que nos limitaremos a dar los resultados obtenidos en las tablas que vienen a continuación.

## SISTEMA

n-HEPTANO(1) +CICLOHEXANO(2)

MEZCLAS DE COMPOSICION CONOCIDA

TEMPERATURA = 25.00 C

VALORES EXPERIMENTALES (CC/MOL)

Nº	$x_1$	$x_2$	$\rho$ (gr./cc)	$v^E$	$v/x$	$x/v$
1	0.0222	0.9778	0.77389			
2	0.0608	0.9392	0.77095	0.018	0.816	1.226
3	0.1165	0.8835	0.76574	0.079	1.379	0.725
4	0.1439	0.8561	0.75857	0.152	1.481	0.675
5	0.1541	0.8459	0.75528	0.168	1.366	0.732
6	0.1541	0.8459	0.75403	0.180	1.384	0.722
7	0.1929	0.8071	0.74958	0.192	1.231	0.812
8	0.2061	0.7939	0.74788	0.229	1.398	0.715
9	0.2465	0.7535	0.74340	0.242	1.304	0.767
10	0.2997	0.7003	0.73764	0.266	1.269	0.788
11	0.3284	0.6716	0.73471	0.264	1.195	0.837
12	0.4117	0.5883	0.72634	0.283	1.168	0.856
13	0.4390	0.5610	0.72376	0.277	1.126	0.888
14	0.4465	0.5535	0.72302	0.282	1.143	0.875
15	0.5891	0.4109	0.71028	0.251	1.038	0.963
16	0.6165	0.3835	0.70799	0.238	1.008	0.992
17	0.7261	0.2739	0.69918	0.186	0.937	1.068
18	0.8137	0.1863	0.69262	0.124	0.816	1.225
18	0.9444	0.0556	0.68334	0.041	0.784	1.276
			0.67961			

VALORES CALCULADOS DEL AJUSTE

$x_1$	$v^E$ (s.directa)	$v^E$ (s.inversa)
	CUATRO	CUATRO
0.05	0.054	0.050
0.10	0.116	0.111
0.15	0.174	0.172
0.20	0.221	0.224
0.25	0.254	0.259
0.30	0.274	0.278
0.35	0.282	0.284
0.40	0.281	0.282
0.45	0.273	0.274
0.50	0.262	0.263
0.55	0.248	0.250
0.60	0.233	0.235
0.65	0.217	0.217
0.70	0.198	0.196
0.75	0.175	0.172
0.80	0.147	0.143
0.85	0.114	0.110
0.90	0.075	0.074
0.95	0.035	0.036

COEF	erie dir	Serie invers
	CUATRO	CUATRO
$A_0$	1.047	9.501E-01
$A_1$	-0.507	4.356E-01
$A_2$	0.624	-3.499E-01
$A_3$	0.348	-2.790E-01
$A_4$	-0.940	7.134E-01
$\sigma$	0.011	0.012

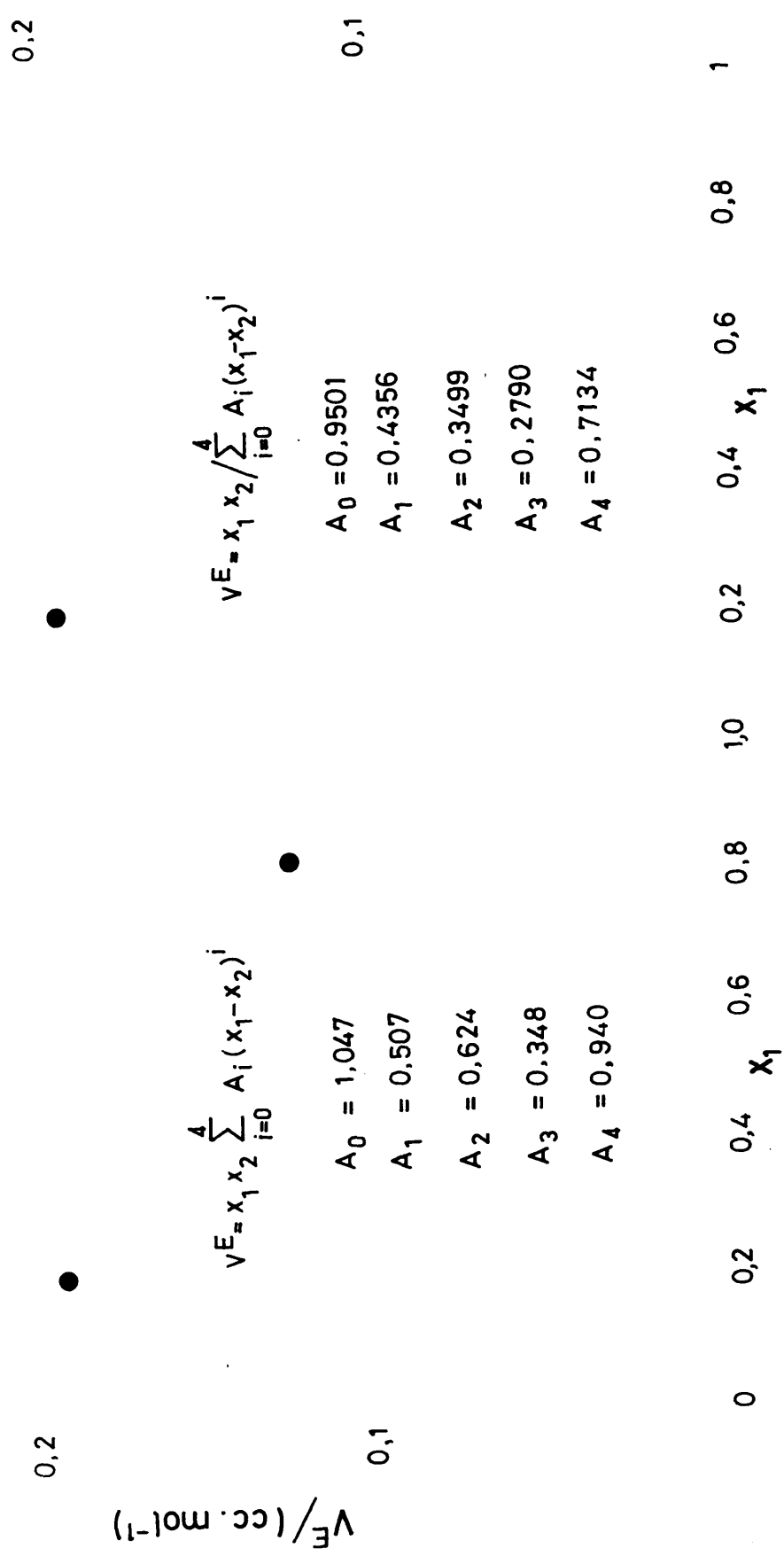


FIG. 4.26- HEPTANO (1) + CICLOHEXANO (2) 25.00 °C

TABLA 4.41

PRESIONES DE VAPOR (mm.de Hg)

n-HEPTANO(1) + CICLOHEXANO(2)

TEMPERATURA = 60.0 C

$x_1$	$y_1$	P	$P_1$	$P_2$
0.0173	0.0099	386.41	3.83	382.58
0.0330	0.0190	383.75	7.29	376.46
0.0617	0.0359	378.75	13.60	365.15
0.0774	0.0453	376.36	17.05	359.31
0.0920	0.0541	373.73	20.22	353.51
0.1519	0.0915	363.76	33.28	330.48
0.1918	0.1175	356.89	41.93	314.96
0.2669	0.1689	343.57	58.03	285.54
0.4364	0.2993	313.79	93.92	219.87
0.4687	0.3269	308.08	100.71	207.37
0.5527	0.4035	293.14	118.28	174.86
0.6199	0.4705	280.76	132.10	148.66
0.6844	0.5405	268.65	145.21	123.44
0.7215	0.5836	261.92	152.86	109.06
0.7610	0.6321	254.62	160.95	93.67
0.7926	0.6729	248.63	167.30	81.33
0.8880	0.8092	231.19	187.08	44.11

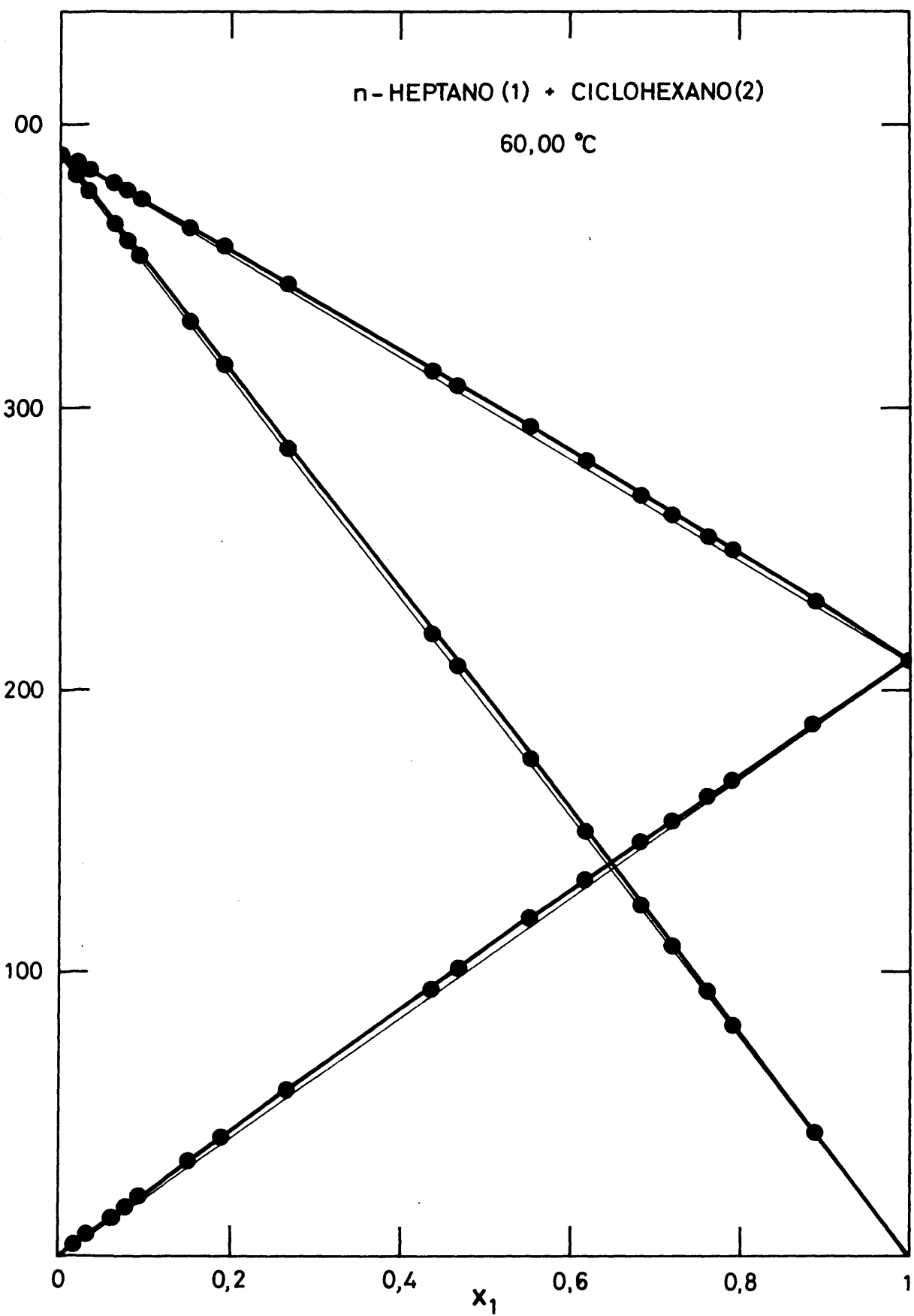


FIG. 4. 27

TABLA 4.42

SISTEMA

n- HEPTANO(1) + CICLOHEXANO(2)

TEMPERATURA = 60.00 C

$V_1 = 154.370$        $B_{11} = -2125.0$   
 $V_2 = 113.706$        $B_{22} = -1252.0$   
                           $B_{12} = -1650.2$

VALORES EXPERIMENTALES (J/mol)

$x_1$	$y_1$	P	$\mu_1^E$	$\mu_2^E$	$\mu_1^E - \mu_2^E$	$G^E$
0.0000		389.38				
0.0173	0.0099	386.41	85.25	0.11	85.14	1.59
0.0330	0.0190	383.75	83.74	0.50	83.24	3.25
0.0617	0.0359	378.75	77.90	0.41	77.49	5.19
0.0774	0.0453	376.36	77.25	2.91	74.34	8.66
0.0920	0.0541	373.73	71.63	2.50	69.13	8.86
0.1519	0.0915	363.76	66.09	6.73	59.36	15.75
0.1918	0.1175	356.89	61.86	8.24	53.62	18.52
0.2669	0.1689	343.57	50.01	9.28	40.73	20.15
0.4364	0.2993	313.79	29.93	19.32	10.61	23.95
0.4687	0.3269	308.08	27.19	21.70	5.49	24.28
0.5527	0.4035	293.14	20.18	28.93	-8.75	24.10
0.6199	0.4705	280.76	11.85	32.71	-20.87	19.78
0.6844	0.5405	268.65	3.18	35.29	-32.11	13.32
0.7215	0.5836	261.92	1.13	39.93	-38.81	11.93
0.7610	0.6321	254.62	-1.58	43.75	-45.33	9.26
0.7926	0.6729	248.63	-5.22	46.23	-51.45	5.45
0.8880	0.8092	231.19	-5.45	61.95	-67.40	2.10
1.0000		210.62				



TABLA 4.43

SISTEMA

n-HEPTANO(1) + CICLOHEXANO(2)

TEMPERATURA = 60.00 C

AJUSTE POR MINIMOS CUADRADOS DE DATOS EXPERIMENTALES DE  $G^E$

COEF	GRADO DEL POLINOMIO				
	UNO	DOS	TRES	CUATRO	CINCO
A <sub>0</sub>	77.68	97.02	96.56	94.97	96.87
A <sub>1</sub>	-41.16	-60.01	-68.21	-64.95	-31.88
A <sub>2</sub>		-58.75	-53.68	-38.16	-85.17
A <sub>3</sub>			16.52	7.54	-159.25
A <sub>4</sub>				-22.47	61.36
A <sub>5</sub>					184.70
$\sigma$	2.59	1.10	1.16	1.15	0.76

VALORES CALCULADOS DEL AJUSTE

X <sub>1</sub>	GRADO DEL POLINOMIO				
	UNO	DOS	TRES	CUATRO	CINCO
0.05	5.45	4.91	4.86	4.86	4.93
0.10	9.95	9.67	9.75	9.85	10.26
0.15	13.58	14.05	14.32	14.50	14.76
0.20	16.38	17.90	18.33	18.50	18.13
0.25	18.42	21.06	21.60	21.67	20.53
0.30	19.77	23.44	23.98	23.89	22.23
0.35	20.48	24.96	25.42	25.17	23.46
0.40	20.62	25.60	25.90	25.52	24.28
0.45	20.25	25.35	25.45	25.02	24.59
0.50	19.42	24.25	24.14	23.74	24.22
0.55	18.21	22.38	22.08	21.80	22.94
0.60	16.67	19.84	19.42	19.31	20.63
0.65	14.86	16.77	16.31	16.40	17.36
0.70	12.86	13.36	12.97	13.19	13.39
0.75	10.71	9.81	9.58	9.84	9.25
0.80	8.48	6.38	6.38	6.56	5.60
0.85	6.23	3.34	3.59	3.57	3.06
0.90	4.03	1.03	1.45	1.19	1.89
0.95	1.93	-0.22	0.18	-0.17	1.54

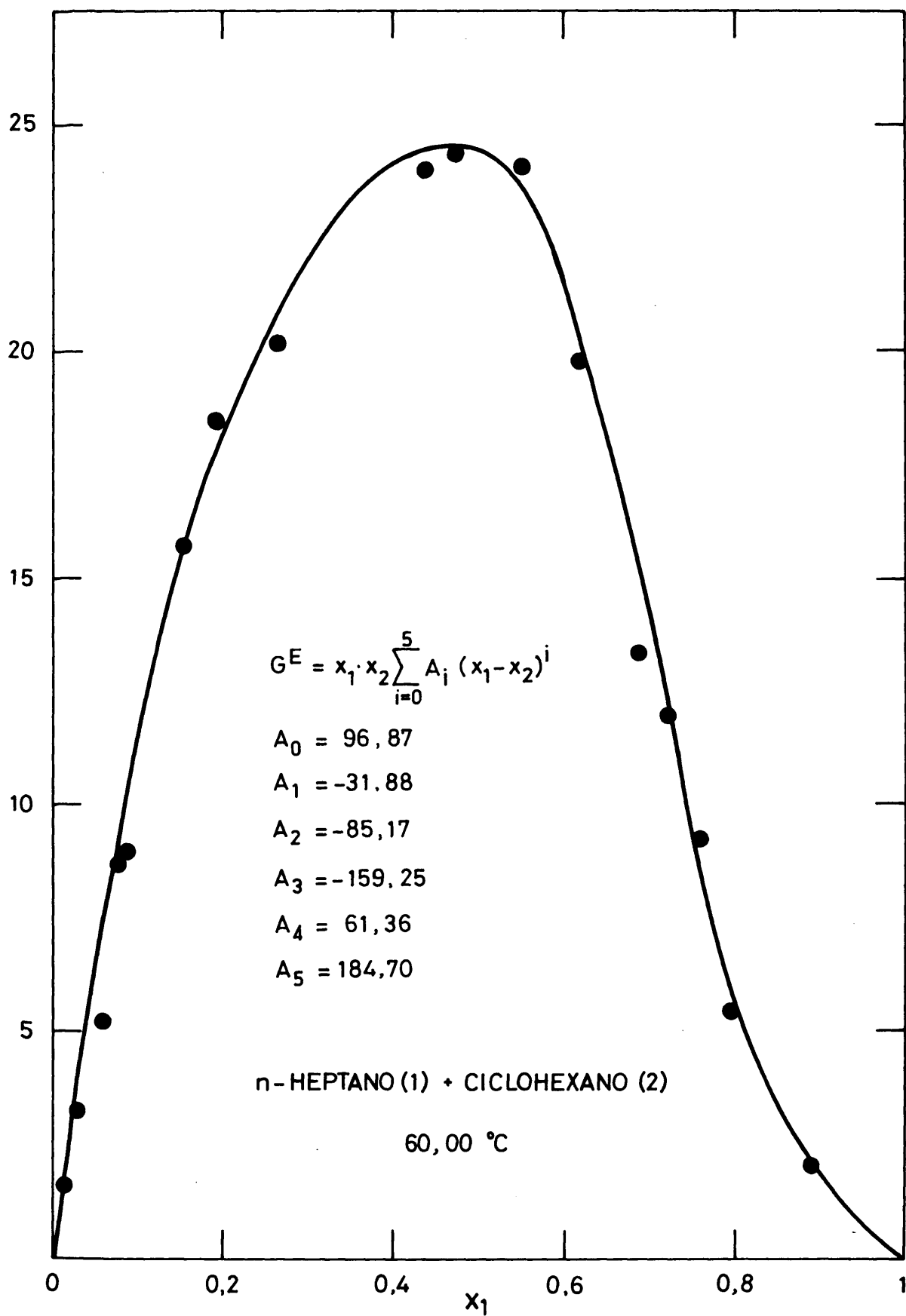


FIG.4.28

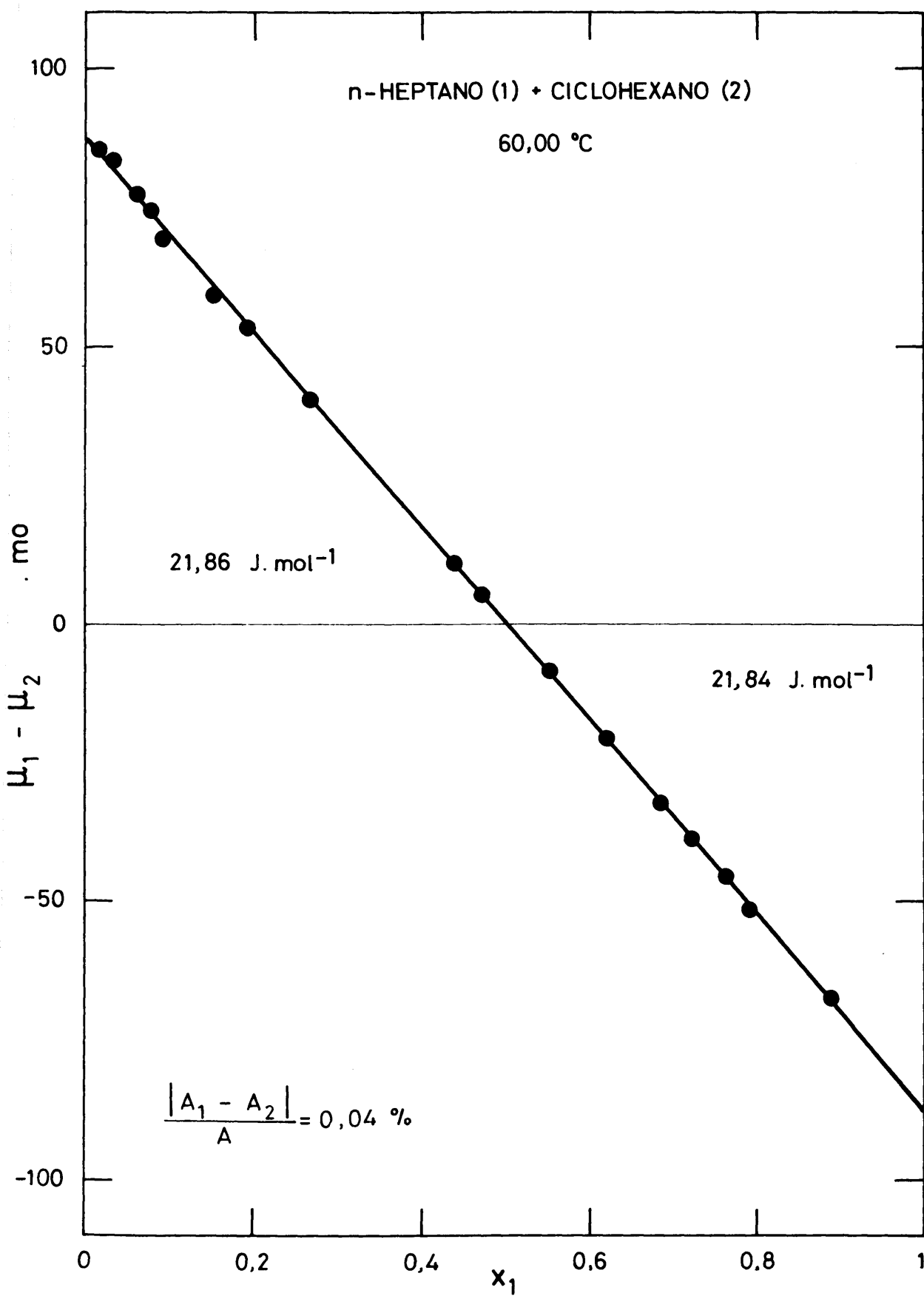


FIG. 4.29

TABLA 4.44

CALCULO DE  $G^E$  POR EL METODO DE BARKER  
POLINOMIO DE GRADO = 2

COEFICIENTES

$$\begin{aligned} A_0 &= 79.20 \\ A_1 &= -56.45 \\ A_2 &= -5.46 \end{aligned}$$

$x_i$	$\Delta Y$	$\Delta P$	$y_2$	$y_1$	$\Delta G^E$	$G^E$
0.0173	-0.0001	-0.05	1.0453	1.0000	-0.60	2.19
0.0330	-0.0002	-0.05	1.0428	1.0001	-0.81	4.06
0.0617	-0.0003	-0.19	1.0385	1.0003	-2.02	7.21
0.0774	-0.0004	0.08	1.0362	1.0005	-0.12	8.78
0.0920	-0.0004	-0.06	1.0342	1.0006	-1.30	10.16
0.1519	-0.0003	0.18	1.0266	1.0017	0.82	14.93
0.1918	0.0000	0.15	1.0222	1.0026	1.17	17.35
0.2669	0.0006	-0.18	1.0150	1.0046	-0.26	20.41
0.4364	0.0020	-0.11	1.0044	1.0103	2.72	21.22
0.4687	0.0022	-0.04	1.0031	1.0113	3.68	20.60
0.5527	0.0024	0.20	1.0007	1.0139	6.00	18.09
0.6199	0.0020	0.10	0.9996	1.0154	4.38	15.40
0.5844	0.0014	-0.13	0.9991	1.0163	0.87	12.45
0.7215	0.0008	-0.01	0.9990	1.0165	1.26	10.67
0.7610	0.0002	0.01	0.9991	1.0164	0.48	8.77
0.7926	-0.0004	-0.11	0.9991	1.0161	-1.83	7.28
0.8880	-0.0016	0.10	0.9996	1.0134	-1.09	3.19
$\sigma$	0.0012	0.12			2.33	

## CAPITULO V

### TEORIA DE FLORY

#### 5.1.- Introducción

La parte esencial de toda teoría de mezclas es calcular, más que valores absolutos de las propiedades termodinámicas de la mezcla, el cambio en dichas propiedades debido a la mezcla. Así una teoría que de lugar a errores sustanciales en el valor absoluto de las propiedades termodinámicas se puede considerar como una buena teoría de mezclas, si dichos errores no influyen, o muy poco, en las propiedades de exceso de la mezcla. Sin embargo para que la teoría pueda considerarse completamente satisfactoria, debe de predecir tanto los valores absolutos como los debidos a la mezcla.

El fin de toda teoría de disoluciones es poder predecir las propiedades macroscópicas observables a partir de las propiedades estructurales de las moléculas que constituyen la mezcla. Aunque la teoría rigurosa del estado líquido es bastante complicada y está desarrollándose hoy en día, sin embargo existen teorías de tipo semiempírico, que pueden predecir las propiedades de la mezcla a partir de las propiedades de las sustancias puras con mayor o menor éxito. Teorías de este tipo son la teoría de disoluciones regulares<sup>(41)</sup>, teoría de red<sup>(42)</sup>, teoría del potencial medio<sup>(43)</sup> y teoría de la estructura significativa<sup>(44)</sup>.

Recientemente Flory y colaboradores (45,46,47,48, 49,29) han hecho una contribución importante a la teoría de las disoluciones líquidas usando ideas anteriores a ella. Debido a ser la más reciente, y debido también a que en ella se incluyen muchas ideas de las teorías anteriores solo aplicaremos nuestros resultados a dicha teoría. A continuación se dará una breve discusión de la teoría, con objeto de clasificar el significado de los símbolos usados. Para más detalle de la misma pueden consultarse las citas anteriores. Los autores comienzan con una función de partición lo suficientemente amplia para poder tener en cuenta diversos tipos de moléculas y poderla adaptar fácilmente a mezclas. El número de parámetros se mantiene al mínimo, pudiéndose calcular alguno de ellos a partir de la ecuación de estado de los componentes puros, con lo que el número de parámetros arbitrarios a calcular se reduce.

Según el autor<sup>(50)</sup> se ha evitado la teoría de celda como base para el cálculo de la función de partición, sin embargo, como se verá más adelante, su función de partición se puede obtener a partir de las ideas del modelo de celda del estado líquido. La obtención de la función de partición ~~por~~ Flory y colaboradores se basa en el tratamiento de Tonks<sup>(51)</sup> para un líquido de esferas rígidas en una dimensión, cubicando los resultados de éste, para obtener la expresión en tres dimensiones.

Las ideas fundamentales en que se basa la teoría de Flory son:

- 1.- Hace uso de la teoría de Eyring y Hirschfelder que se basa en el modelo de celda.
- 2.- Utiliza la idea de los grados de libertad ex-

ternos de Prigogine.

3.- Usa la idea del potencial medio de Prigogine, cuando se aplica a mezclas.

4.- Sustituye la constante de van der Waals por  $sn$ , donde  $s$  es la superficie de un elemento y  $n$  la energía por unidad de superficie.

5.2.- Ecuación de estado de Eyring y Hirschfelder<sup>(52)</sup>. Modelo de celda.

El modelo de celda se basa en la idea de que cada molécula de un líquido o gas comprimido, pasa la mayor parte del tiempo rodeada de las moléculas más cercanas, en una región del espacio muy pequeña. Se pueden representar a las moléculas vecinas a una dada, como formando una celda dentro de la cual se mueve la molécula central. Desde este punto de vista, un líquido tiene mucho de común con un sólido aunque no exista el orden de largo alcance que existe en aquel. Las suposiciones más simples de este modelo son:

- 1.- Las moléculas se mueven en sus celdas independientemente unas de otras.
- 2.- Se puede considerar a las moléculas que forman la celda, fijas en el centro de sus respectivas celdas, aunque hay una contradicción ya que al mismo tiempo estas moléculas se están moviendo en sus propias celdas.
- 3.- Todas las celdas son iguales

4.- Cada celda contiene una molécula. Si se tiene en cuenta que algunas celdas pueden estar vacías, se tiene la teoría de celdas con huecos.

La integral de configuración de un sistema de N moléculas viene dada según la termodinámica estadística por

$$Q = \int \dots \int e^{-U/kT} \frac{N}{|i|} d\tau_i \quad (5.1)$$

donde:

U = Energía potencial total del sistema

$d\tau_i$  = Elemento de volumen de la partícula i

En coordenadas cartesianas:

$$d\tau_i = dx_i dy_i dz_i \quad (5.2)$$

La ecuación de estado, obtenida a partir de la presión viene dada en función de la integral de configuración por:

$$p = kT \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{T,N} \quad (5.3)$$

La energía potencial de todas las moléculas que constituyen el sistema viene dada por:

$$U = U_0 + \sum_{i=0}^N u(r_i) \quad (5.4)$$

con



$$u(r_i) = w(r) - w(0) \quad (5.5)$$

donde:

$U_0$  = Energía del sistema cuando todas las moléculas están en el centro de sus celdas.

$$U_0 = \frac{1}{2} N w(0)$$

$w(0)$  = Energía de interacción de dos moléculas ambas en el centro de sus celdas. El 1/2 aparece para no contar la energía de interacción de dos moléculas dos veces.

$w(r)$  = Energía de interacción de dos moléculas a una distancia  $r$  del centro de la celda.

Sustituyendo estas expresiones en la integral de configuración, se obtiene:

$$Q = \exp(-Nw(0)/2kT) v_1^N \quad (5.6)$$

donde  $v_1$  es el volumen libre definido por

$$v_1 = \int_{\text{celda}} e^{-(w(r)-w(0))/kT} d\tau \quad (5.7)$$

si se expresa  $d\tau$  en coordenadas esféricas

$$v_1 = 4\pi \int_0^{r_m} \exp\{-(w(r)-w(0))/kT\} r^2 dr \quad (5.8)$$

En términos de este volumen libre se puede calcular la ecuación de estado y sería:

$$p = -\frac{1}{2} \left( \frac{\partial w(0)}{\partial v} \right)_T + kT \left( \frac{\partial \ln v_1}{\partial v} \right)_T \quad (5.9)$$

Para poder calcular el valor del volumen libre, de la ecuación (5.8), es necesario conocer el potencial dentro del modelo de celda. El potencial más sencillo que puede usarse para calcular dicho volumen, es el de esferas rígidas. Se suponen moléculas esféricas de diámetro  $\sigma$ , ocupando un volumen  $V$  y distribuidas en forma de una red cúbica centrada en las caras, por tanto cada molécula estará rodeada de otras 12 a una distancia  $a$ . El volumen por molécula es  $v = V/N$ . La celda correspondiente es un dodecaedro.

El volumen libre disponible depende de lo juntas que estén las moléculas. Debido a la complejidad de calcularlo exactamente, se suele sustituir por lo que se conoce como volumen libre esfericalizado. En el caso de esferas rígidas se calcula la esfera de mayor diámetro que cae dentro del volumen libre exacto. En este caso el volumen libre es una esfera de radio  $(a-\sigma)$ .

Eyring y Hirschfelder<sup>(52)</sup> suponen un potencial de esferas rígidas con una interacción del tipo de van der Waals, es decir:

$$\begin{aligned} w(r) - w(0) &= 0 & \text{para } 0 < r < a-\sigma \\ w(r) - w(0) &= \infty & \text{para } r < a-\sigma \\ w(0) &= -a(T)/v \end{aligned} \quad (5.10)$$

Las dos primeras ecuaciones representan el potencial de esferas rígidas y la tercera la energía de interacción del tipo de la usada por van der Waals en su ecuación de estado.

Por sustitución de estos valores en la expresión del volumen libre, ecuación (5.8) y haciendo uso de las magnitudes reducidas, definidas:

$$\tilde{p} = p/p^* \quad \tilde{v} = v/v^* \quad \tilde{T} = T/T^* \quad (5.11)$$

siendo

$$p^* = a/2v^{*2} \quad v^* = \gamma \sigma^3 \quad T^* = a/2v^*K \quad (5.12)$$

y teniendo en cuenta que el exponente de la ecuación (5.6) es igual a

$$- \frac{Nw(0)}{2kT} = \frac{Na}{2vkT} = \frac{N}{\tilde{v}\tilde{T}} \quad (5.13)$$

Se obtiene para la integral de configuración la expresión:

$$Q = (gv^*)^N (\tilde{v}^{1/3} - 1)^{3N} e^{N/\tilde{v}\tilde{T}} \quad (5.14)$$

donde  $g$  es el factor geométrico igual a  $4\pi\gamma/3$ ,  $v^*$  es el volumen neto de la molécula y  $\gamma$  es un parámetro que define el tipo de red.

Por sustitución de este valor en la ecuación (5.3) se obtiene para la ecuación de estado la expresión:

$$\frac{\tilde{p}\tilde{v}}{\tilde{T}} = \frac{\tilde{v}^{1/3}}{\tilde{v}^{1/3} - 1} - \frac{1}{\tilde{v}\tilde{T}} \quad (5.15)$$

Esta es la ecuación de estado de Eyring y Hirschfelder para un líquido de esferas rígidas con una energía de interacción del tipo de van der Waals y coincide sustan-

cialmente con la dada por Flory como se verá a continuación.

### 5.3.- Ecuación de estado en la teoría de Flory

Flory considera cada molécula dividida en  $r$  segmentos cuya naturaleza se puede adaptar a cualquier tipo de sustancia. En general no tiene que coincidir con el grupo  $-\text{CH}_2-$  en los  $n$ -alcanos, sin embargo,  $r$  depende de  $n$ , número de átomos de carbono; en particular  $r$  se hace proporcional al volumen neto de la molécula,  $V^*$ , siendo este volumen lineal en  $n$ , es decir:  $V^* = rv^*$ . Por tanto  $v^*$  será el volumen neto de un segmento.

Otras variables que intervienen en la teoría de Flory son las siguientes:

$N$  = número de moléculas del sistema

$V$  = volumen del sistema

$v$  = volumen ocupado por un segmento e igual a  $V/rN$ .

Para obtener una expresión de la energía de interacción entre las moléculas es preciso considerar las constantes entre segmentos de moléculas vecinas. Llamando  $s$  al número medio de sitios de contacto externo por segmento de una molécula, el número de contactos externos por segmento será:

$$rs = r s_m + s_e \quad (5.16)$$

donde

$s_m$  = número de contactos para un segmento interno

$s_e$  = número de contactos de los dos segmentos finales en el caso de una molécula de n-alcano.

En cuanto a los grados de libertad de los segmentos en que se subdivide la molécula, la teoría de Flory adopta la ampliación de Prigogine<sup>(43,53)</sup> a la teoría de celda.

Los 3r grados de libertad de la molécula se pueden dividir en grados de libertad internos y externos. Los primeros dependen de las fuerzas de valencia y los segundos de las fuerzas intermoleculares, por lo tanto solo estos últimos entrarán en la función de partición. Dichos grados son:

Externos: 3 traslaciones alrededor del centro de gravedad.

3 rotacionales

rotaciones internas de la molécula

Internos: Vibraciones de la molécula

Posiciones trans en el giro interno de la molécula..

El criterio para decidir si una coordenada es interna o externa, es, si un cambio de la misma da o no lugar a una distribución diferente de la molécula. En todo lo que sigue se representará por 3c el número de grados de libertad externos por segmento, por tanto

$$3rc = 3(r c_m + c_e) \quad (5.17)$$

donde  $c_m$  son los grados de libertad correspondientes a los segmentos internos de la molécula y  $c_e$  a los terminales. Se supone que c no depende de la temperatura ni del volumen.

La interacción media de un par de segmentos viene representada por el parámetro energético  $\eta$  siendo la energía intermolecular por contacto igual a  $-\eta/v$ .

Con estas definiciones, la energía total de interacción cuando los  $Nr$  elementos se encuentren en el centro de sus celdas, será:

$$E_o = -Nrs\eta/2v \quad (5.18)$$

Para la energía intermolecular obtenemos una expresión análoga.

$$E_o = -a/v^m \quad (5.19)$$

donde  $a$  es una constante y  $m$  un número cercano a la unidad, había sido propuesta anteriormente por Hildebrand<sup>(41,54)</sup> y Frank<sup>(55)</sup>. Flory toma para  $m$  el valor 1, con lo que la energía es del tipo de la de van der Waals.

La función de partición a la que llegan Flory y colaboradores cuando generalizan los resultados de Tonks a tres dimensiones es la siguiente:

$$Z = Z_{\text{comb}} \left[ g(v^{1/3} - v^*^{1/3})^3 \right]^{Nrc} \exp(-E_o/KT) \quad (5.20)$$

donde  $Z_{\text{comb}}$  es un "factor combinatorial" que tiene en cuenta el número de maneras de colocar los  $Nr$  elementos entre sí, sin tener en cuenta la localización precisa de uno en relación con los demás.

Esta ecuación tiene una forma idéntica a la dada por Prigogine<sup>(53)</sup> y, en particular, si se hace  $c=1$ , dicha ecuación se reduce a la de Eyring y Hirschfelder<sup>(52)</sup>. La

diferencia radica en el tratamiento de la energía de interacción,  $E_0$ .

Sustituyendo el valor de  $E_0$  de la ecuación (5.18) en la (5.20) y pasando la ecuación a forma reducida, se obtiene:

$$Z = Z_{\text{comb}} (g v^*)^{N_{rc}} \exp\left(\frac{N_{rc}}{\tilde{v} \tilde{T}}\right) (\tilde{v}^{1/3} - 1)^{3 N_{rc}} \quad (5.21)$$

Las variables reducidas vienen definidas por las expresiones:

$$\tilde{v} = v/v^* \quad v^* = \sigma^3/\gamma \quad (5.22)$$

$$\tilde{T} = T/T^* = 2v^* c K T / s \eta \quad T^* = s \eta / 2v^* c K \quad (5.23)$$

$$\tilde{p} = p/p^* = p v^* / c K T^* = 2 p v^{*2} / s \eta; p^* = s \eta / 2v^{*2} = c K T^* / v^* \quad (5.24)$$

Usando la ecuación (5.21) es fácil obtener la ecuación de estado en la teoría de Flory:

$$\frac{\tilde{p} \tilde{v}}{\tilde{T}} = \frac{\tilde{v}^{1/3}}{\tilde{v}^{1/3} - 1} - \frac{1}{\tilde{v} \tilde{T}} \quad (5.25)$$

Esta ecuación es idéntica a la de Eyring y Hirschfelder, como ya se había señalado. La diferencia está en la manera de definir  $p^*$ ,  $v^*$  y  $T^*$ . Sin embargo ambas coinciden haciendo  $c = 1$ ,  $r = 1$  y  $a = s \eta$ , en las definiciones de dichas variables dadas anteriormente.

#### 5.4.- Mezclas binarias

La teoría anterior se puede ampliar fácilmente al caso de una mezcla de dos componentes, usando valores medios de las magnitudes que definen la función de partición, ecuación (5.20), como hace Pirkogine<sup>(43)</sup>, con objeto de mantener la forma de la ecuación. Es preciso, primeramente, definir las siguientes variables de mezcla.

$x_i$  = fracción molar

$$x_i = N_i / (N_1 + N_2) \quad (5.26)$$

$\langle r \rangle$  = número medio de segmentos por molécula

$$\langle r \rangle = x_1 r_1 + x_2 r_2 \quad (5.27)$$

$\phi_i$  = fracción de segmentos

$$\phi_i = x_i r_i / \langle r \rangle \quad (5.28)$$

$\langle c \rangle$  = número medio de grados de libertad externos por segmento

$$\langle rc \rangle = \langle r \rangle \langle c \rangle = x_1 c_1 r_1 + x_2 c_2 r_2$$

$$\langle c \rangle = (x_1 r_1 c_1 + x_2 r_2 c_2) / \langle r \rangle \quad (5.29)$$

$$\langle c \rangle = \phi_1 c_1 + \phi_2 c_2$$

$\langle s \rangle$  = número medio de sitios por segmento, Superficie media por segmento



$$\langle rs \rangle = x_1 r_1 s_1 + x_2 r_2 s_2 = \langle r \rangle \langle s \rangle$$

$$\langle s \rangle = (x_1 r_1 s_1 + x_2 r_2 s_2) / \langle r \rangle \quad (5.30)$$

$$\langle s \rangle = \phi_1 s_1 + \phi_2 s_2$$

$\theta_i$  = fracción de sitios o fracción de superficie.

$$\theta_i = \phi_i s_i / \langle s \rangle \quad (5.31)$$

Para una mezcla binaria, si se hace la suposición de mezclas al azar, se obtiene la siguiente función de partición:

$$Z = Z_{\text{comb}} (g v^*)^{\langle r \rangle \langle c \rangle N} (\bar{v}^{1/3} - 1)^{3N \langle r \rangle \langle c \rangle} \exp(-E_o / RT) \quad (5.32)$$

los segmentos han de elegirse de tal forma que  $v^*$  sea igual en las dos moléculas.

La energía de la mezcla viene dada por:

$$E_o = -\frac{1}{v} (A_{11} n_{11} + A_{22} n_{22} + A_{12} n_{12}) \quad (5.33)$$

donde  $A_{12}$  es el número de contactos 1,2 o, dicho de otra forma es la superficie de contacto de una molécula 1 con otra 2. La energía por contacto es  $-n_{12}/v$ . Puesto que la superficie de las moléculas 1 y 2 se ha de mantener constante<sup>(43)</sup>, ha de cumplirse que:

$$\begin{aligned} N_1 r_1 s_1 &= 2A_{11} + A_{12} \\ N_2 r_2 s_2 &= 2A_{22} + A_{12} \end{aligned} \quad (5.34)$$

Despejando  $A_{11}$  y  $A_{22}$  de estas ecuaciones y sustituyendo en (5.33)

$$E_o = -\frac{1}{2v}(N_1 r_1 s_1 \eta_{11} + N_2 r_2 s_2 \eta_{22} - A_{12} \Delta \eta) \quad (5.35)$$

donde

$$\Delta \eta = \eta_{11} + \eta_{22} - \eta_{12} \quad (5.36)$$

Para una mezcla al azar se obtiene:

$$A_{12} = \theta_1 N_2 s_2 r_2 = \theta_2 N_1 s_1 r_1 \quad (5.37)$$

con lo que la energía debida a la mezcla es igual:

$$\frac{E_o^M}{\langle r \rangle N} = \frac{v^* p^*}{\tilde{v}} = \frac{\langle c \rangle K T^*}{\tilde{v}} \quad (5.38)$$

donde  $p^*$  viene definido por

$$p^* = \phi_1 p_1^* + \phi_2 p_2^* - \phi_1 \theta_2 X_{12} \quad (5.39)$$

y  $X_{12}$  por

$$X_{12} = s_1 \Delta \eta / 2v^{*2} \quad (5.40)$$

En resumen, se obtiene para mezclas binarias una ecuación de estado:

$$\frac{\tilde{p}}{\tilde{T}} = \frac{\tilde{v}^{1/3}}{\tilde{v}^{1/3} - 1} - \frac{1}{\tilde{v} \tilde{T}} \quad (5.41)$$

análoga a la obtenida para líquidos puros, aunque ahora las va-

riables reducidas dependen de la composición a través de  $p^*$  y  $T^*$ :

$$\tilde{p} = p/p^*$$

$$\tilde{T} = T/T^* \quad T^* = p^*(\phi_1 p_1^*/T_1^* + \phi_2 p_2^*/T_2^*)^{-1} \quad (5.42)$$

$$\tilde{v} = v/v^*$$

### 5.5.- Energía libre de Gibbs de exceso

Para moléculas de parecido tamaño y sobre la base de una entropía combinatorial ideal, la teoría de Flory conduce a la siguiente expresión para  $G^E$ :

$$G^E = 3T \left\{ x_1 \frac{p_1^* v_1^*}{T_1^*} \ln \frac{\tilde{v}_1^{1/3} - 1}{\tilde{v}^{1/3} - 1} + x_2 \frac{p_2^* v_2^*}{T_2^*} \ln \frac{\tilde{v}_2^{1/3} - 1}{\tilde{v}^{1/3} - 1} \right\} +$$

$$+ x_1 p_1^* v_1^* \left( \frac{1}{\tilde{v}_1} - \frac{1}{\tilde{v}} \right) + x_2 p_2^* v_2^* \left( \frac{1}{\tilde{v}_2} - \frac{1}{\tilde{v}} \right) + x_1 v_1^* \theta_2 \frac{x_{12}}{\tilde{v}} \quad (5.43)$$

donde todos los símbolos tienen el significado dado anteriormente.

Hay que hacer notar que, puesto que la entalpía de mezcla, según dicha teoría, viene dada por:

$$H^E = x_1 p_1^* v_1^* \left( \frac{1}{\tilde{v}_1} - \frac{1}{\tilde{v}} \right) + x_2 p_2^* v_2^* \left( \frac{1}{\tilde{v}_2} - \frac{1}{\tilde{v}} \right) + x_1 v_1^* \theta_2 \frac{x_{12}}{\tilde{v}} \quad (5.44)$$

la energía libre de Gibbs de exceso puede expresarse en función de  $H^E$  mediante:

$$G^E = 3T \left\{ x_1 \frac{p_1^* V_1^*}{T_1^*} \ln \frac{\tilde{v}_1^{1/3} - 1}{\tilde{v}_1^{1/3} - 1} + x_2 \frac{p_2^* V_2^*}{T_2^*} \ln \frac{\tilde{v}_2^{1/3} - 1}{\tilde{v}_2^{1/3} - 1} \right\} + H^E \quad (5.45)$$

Recientemente Orwoll y Flory<sup>(29)</sup> han hecho notar que, debido a la interacción entre especies vecinas, es de esperar que contribuya tanto a la entropía como a la entalpía de la mezcla. Para tener en cuenta dicha contribución añaden un término empírico que contiene un segundo parámetro ajustable,  $Q_{12}$ , (el primero es  $X_{12}$ ).

La expresión resultante a la ecuación original de la energía libre es:

$$G^E(X_{12}, Q_{12}) = G^E(X_{12}) - x_1 V_1^* \theta_2 T Q_{12} \quad (5.46)$$

donde  $G^E(X_{12})$  viene dado por la ecuación (5.43)

En las ecuaciones anteriores  $X_{12}$  representa la contribución de interacciones entre contactos 1,2 y la media de los pares 1,1 y 2,2. El término en el que aparece se denomina término de interacción de contactos, mientras que los otros se denominan términos de la ecuación de estado

#### 5.6.- Cálculo de $X_{12}$ y $\tilde{v}$ en la mezcla

De la ecuación de estado (5.25) se obtiene a presión cero:

$$\tilde{T} = (\tilde{v}^{1/3} - 1) / \tilde{v}^{4/3} \quad (5.47)$$

y de aquí derivando con respecto a  $T$  y despejando:

$$\tilde{v}^{1/3} = (\alpha T / 3(1 + \alpha T)) + 1 \quad (5.48)$$

La derivada con respecto a la temperatura de la ecuación (5.25) evaluada a  $p=0$ , da:

$$p^* = \gamma T \tilde{v}^2 \quad (5.49)$$

donde  $\alpha = (1/v)(\partial v / \partial T)_p$ , es el coeficiente de expansión y  $\gamma = (\partial p / \partial T)_v$ , el coeficiente de presión térmica; por lo que las cantidades  $T^*$ ,  $p^*$  y  $v^*$  para las sustancias puras se pueden evaluar a partir de  $\alpha$ ,  $\gamma$  y  $\tilde{v}$ .

Generalmente el parámetro  $X_{12}$  se calcula ajustando los valores experimentales a la ecuación teórica y despejando de ella  $X_{12}$ . Esto es posible hacerlo en el caso de  $H^E$  y  $V^E$ , pero en el caso de  $G^E$ , no es posible despejar  $X_{12}$  de (5.43) ya que  $\tilde{v}$  es también función de este parámetro. Para ello hay que recurrir a un método iterativo en el que se dan unos valores iniciales de  $\tilde{v}$ , y se itera hasta que la diferencia entre dos etapas sucesivas sea tan pequeña como se quiera.

Según (5.42)

$$T^* = p^* / (\phi_1 \frac{p_1^*}{T_1^*} + \phi_2 \frac{p_2^*}{T_2^*}) \quad (5.50)$$

y (5.39)

$$p^* = \phi_1 p_1^* + \phi_2 p_2^* - \phi_1 \phi_2 X_{12} \quad (5.51)$$

Despejando el valor de  $X_{12}$  de la ecuación (5.51):

$$X_{12} = (\phi_1 p_1^* + \phi_2 p_2^* - p^*) / \phi_1 \theta_2 \quad (5.52)$$

Despejando  $p^*$  de (5.50) y teniendo en cuenta que según (5.47)

$$T^* = T\bar{v}^{4/3} / (\bar{v}^{1/3} - 1) \quad (5.53)$$

$$p^* = \frac{T\bar{v}^{4/3}}{\bar{v}^{1/3} - 1} \left( \phi_1 \frac{p_1^*}{T_1^*} + \phi_2 \frac{p_2^*}{T_2^*} \right) \quad (5.54)$$

El procedimiento a seguir es fijar un valor inicial de  $\bar{v}$ . Se calcula con este valor  $p^*$ , mediante (5.54) y  $X_{12}$  mediante (5.52). Con estos valores de  $\bar{v}$  y  $X_{12}$  se va a la ecuación (5.43) y se compara  $G^E(\text{teórica})$  con  $G^E(\text{exp.})$ . Se incrementa  $\bar{v}$  en una cierta cantidad y se calcula nuevamente la ecuación (5.43), hasta que haya un cambio de signo. A partir de ahí y en cada cambio de signo se reduce el incremento de  $\bar{v}$  en 1/2, y así hasta que la diferencia entre  $G^E(\text{exp.})$  y  $G^E(\text{teórica})$  sea menor que 0,05 en cuyo caso se da por terminada la iteración.

Es evidente que este método fija automáticamente  $X_{12}$  y  $\bar{v}$ . Otro procedimiento seguido en la práctica es utilizar el parámetro  $X_{12}$  obtenido a partir de calores de mezcla o  $\bar{v}$  obtenido a partir de  $V^E$ . En este caso no ha sido posible ya que no existen medidas experimentales ni de  $H^E$  ni de  $V^E$  a las temperaturas que se han efectuado las medidas de  $G^E$ . En el caso de existir medidas de  $H^E$ , se puede utilizar el parámetro  $X_{12}$  obtenido a partir de ellas y forzar la concordancia entre teoría y experiencia, haciendo uso del segundo parámetro ajustable  $Q_{12}$  (ecuación (5.46)). Boublik y Benson<sup>(56)</sup> han encontrado para el sistema benceno+ciclohexano a 25°C el valor 0,04807 J.cc<sup>-1</sup> grad<sup>-1</sup>.

### 5.7.- Cálculo de $r$ , $v^*$ y $s$

De la definición de  $V^* = M/\bar{v}\rho$ , donde  $\rho$  es la densidad,  $M$  el peso molecular y  $\bar{v}$  que se calcula mediante (5.48) a partir de los coeficientes de expansión, se puede obtener  $V^*$  para los n-alcanos. Flory<sup>(46)</sup> encontró que  $V^*$  para los n-alcanos puede representarse por la ecuación lineal,  $V^* = 14,15 (n+1,05)$ , donde  $n$  es el número de átomos de carbono, que identificada con la definición de  $V^* = v^*r$  y aproximando la constante  $1,05 \approx 1$  se obtiene  $v^* = 14,20$  que es el valor utilizado en este trabajo para todas las sustancias, ya que una de las hipótesis de la teoría es su poner que  $v^*$ , el volumen neto, es igual en ambas moléculas.

En realidad no es necesario conocer por separado las superficies de las dos sustancias sino sólo su relación, ya que se utilizan en el cálculo de  $\theta_2$  y ésta se puede expresar mediante

$$\theta_2 = \phi_2 / (\phi_2 + \phi_1 s_1 / s_2) \quad (5.55)$$

Análogamente sucede con  $r_1$  y  $r_2$ , necesarios para el cálculo de  $\phi_2$

$$\phi_2 = 1 - \phi_1 = x_2 / (x_2 + x_1 r_1 / r_2) \quad (5.56)$$

Si  $r_i$  es el número de segmentos de una molécula y  $S_i$  la superficie de la misma

$$s_i = \frac{S_i}{r_i} \quad (5.57)$$

donde  $s_i$  es la superficie por segmento. Supuesta la molécula con simetría esférica de radio  $R_i$ , queda:

$$s_i = \frac{4\pi R_i^2 v^*}{V_1^*} = \frac{4\pi R_i^2 v^*}{4\pi R_i^3/3} = \frac{3v^*}{R_i} \quad (5.58)$$

de donde:

$$\frac{s_1}{s_2} = \frac{R_2}{R_1} = \left(\frac{V_2^*}{V_1^*}\right)^{1/3} \quad (5.59)$$

es decir  $s_1/s_2$  se calcula con  $V_1^*$  y  $V_2^*$  mediante la ecuación (5.59).

#### 5.8.- Parámetros para líquidos puros

"

Los datos necesarios para el cálculo de los parámetros de las sustancias puras son el coeficiente de expansión  $\alpha$  y el coeficiente de presión térmica  $\gamma$ . Conocido el primero se calcula  $\bar{v}$  mediante (5.48) y  $\bar{P}$  mediante (5.47). Con el valor de  $\gamma$  se calcula  $p^*$  con ayuda de la ecuación (5.49).

Los coeficientes de expansión de todas las sustancias se han deducido de las ecuaciones que figuran en el apartado 3.2.3. Los valores obtenidos se muestran en la tabla 5.2 a las temperaturas de medida de cada sistema.

El coeficiente de presión térmica del n-hexano se ha tomado de Orwoll y Flory<sup>(29)</sup> y por no encontrarse en la bibliografía valores de dicho coeficiente para el resto de las sustancias, se ha calculado a partir del coeficiente de compresibilidad isotérmica,  $\kappa$ , relacionado con el coeficiente de presión térmica mediante:

$$\gamma = \frac{\alpha}{\kappa} \quad (5.60)$$



Los valores experimentales de  $\kappa$  se ajustaron por mínimos cuadrados a un polinomio de segundo grado en función de la temperatura, es decir:

$$\kappa \cdot 10^6 = a + bt + ct^2 (\text{atm}^{-1}) \quad (5.61)$$

El valor de estos coeficientes vienen dados en la tabla 5.1.

En la figura 5.1 se han representado los valores experimentales de  $\kappa$  frente a la temperatura junto con los valores calculados del ajuste. Los puntos corresponden a los datos experimentales y la línea de trazo continuo a los calculados.

TABLA 5.1

Coefficientes de la ecuación (5.61)

Sustancia	a	b	c
Benceno	82,013	0,557	0,00401
Ciclohexano	94,079	0,640	0,00552
Tolueno	79,705	0,439	0,00403
n-Heptano	120,239	0,556	0,01187
m-Xileno	74,989	0,454	0,00240

Debido a que para el o-Xileno no se dispone de datos bibliográficos, se ha tomado para el coeficiente de compresibilidad isotérmica el mismo valor que para el m-Xileno, sin que por ello se cometa gran error en el cálculo de dichos parámetros.

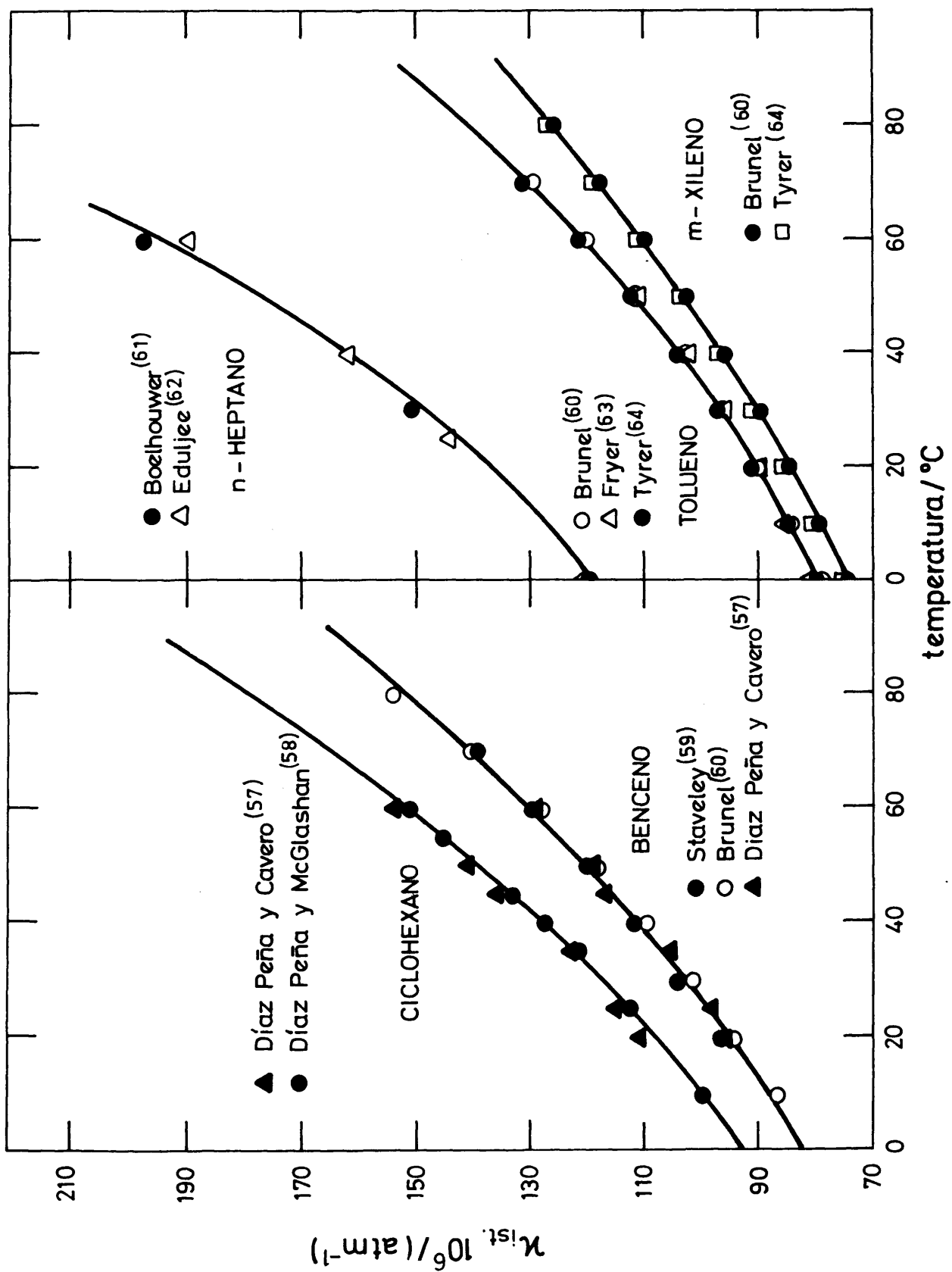


FIG. 5.1

Con los coeficientes que figuran en la tabla 5.1 y la ecuación (5.61) se calcularon los coeficientes de compresibilidad de las distintas sustancias a las temperaturas deseadas y a través de ellos por medio de la ecuación (5.60) los coeficientes de presión térmica. Dichos valores se expresaron en la tabla que viene a continuación.

TABLA 5.2

Valores de  $\alpha$ ,  $\kappa$  y  $\gamma$

Sustancia	t°C	$\alpha \cdot 10^3$ grad <sup>-1</sup>	$\kappa \cdot 10^6$ atm <sup>-1</sup>	$\gamma$ J.cc <sup>-1</sup> grad <sup>-1</sup>
Benceno	60	1,313	130	1,023
	70	1,344	141	0,966
Ciclohexano	60	1,331	152	0,887
	70	1,366	166	0,834
	75	1,382	173	0,809
Tolueno	75	1,216	135	0,913
n-Heptano	60	1,357	196	0,702
	75	1,424	228	0,633
n-Hexano	60	1,510	---	0,641
o-Xileno	75	1,055	123	0,868
m-Xileno	75	1,083	123	0,892

### 5.9.- Resultados de la teoría

En la tabla 5.3 se dan los valores de  $V^*$ ,  $T^*$ ,  $p^*$ ,  $\tilde{T}$ ,  $\tilde{v}$  y  $r$  para las sustancias puras, calculados según se ha dicho anteriormente.

TABLA 5.3

Parámetros para líquidos puros

Sustancia	t°C	$V^*$ cc.mol <sup>-1</sup>	$T^*$ grad.	$p^*$ J.cc <sup>-1</sup>	$\tilde{T}$	$\tilde{v}$	$r$
Benceno	60	69,93	4834	609	0,069	1,3362	4,94
	70	70,14	4866	604	0,071	1,3500	4,96
Ciclohexano	60	84,87	4805	530	0,069	1,3397	6,00
	70	85,10	4833	525	0,071	1,3543	6,01
	75	85,24	4851	522	0,072	1,3613	6,02
Tolueno	75	85,36	5125	560	0,068	1,3279	6,03
n-Heptano	60	114,80	4765	423	0,070	1,3448	8,11
	75	115,11	4792	413	0,073	1,3694	8,13
n-Hexano	60	100,87	4559	403	0,073	1,3734	7,13
o-Xileno	75	98,75	5479	506	0,064	1,2934	6,98
m-Xileno	75	100,16	5410	524	0,064	1,2996	7,08

En las tablas 5.4-5.10 se indican los valores obtenidos para las distintas mezclas. Como puede observarse, el parámetro  $X_{12}$  depende de la composición, cosa que según la teoría no debía suceder. En las tres últimas columnas de dichas tablas se indican los valores de  $G_{\text{exp}}^E$  y  $G_{\text{cal}}^E$  usando el valor  $X_{12}$  para  $x_1 = 0,5$  y los valores de  $\tilde{v}$  que correspon-

den a cada fracción molar. En la última columna se representa  $\Delta = G_{\text{exp}}^E - G_{\text{cal}}^E$

En las figuras 5.2, 5.3 y 5.4 se encuentran los valores experimentales de  $G^E$  representados por puntos y los calculados mediante esta teoría por trazo continuo, utilizando el valor de  $X_{12}$  de la mezcla equimolecular.

La primera cosa que se observa al ver las tablas 5.4-5.10 es que  $X_{12}$  es demasiado alto en comparación con el valor obtenido a partir de  $H^E$ . Lo mismo ocurre con  $\bar{v}$ . Esto muestra un poco de inconsistencia con la teoría, que no puede predecir otras propiedades que aquellas para las que se calcula el valor  $X_{12}$ , debiendo ser éste igual independientemente de cual sea la propiedad usada para calcularlo.

TABLA 5.4

Ciclohexano(1) + Benceno(2)

$t = 70^\circ\text{C}$

$s_1/s_2 = 0,938$

$x_1$	$T^*$ °K	$p^*$ J.cc <sup>-1</sup>	$\bar{T}$	$\bar{v}$	$X_{12}$ J.cc <sup>-1</sup>	$G^E_{\text{exp.}}$	$G^E_{\text{cal.}}$	$\Delta$
						J.mol <sup>-1</sup>		
0,1	4458	545	0,0770	1,4123	469,2	100,0	85,5	14,53
0,2	4311	520	0,0796	1,4414	365,1	172,9	163,2	9,75
0,3	4233	503	0,0811	1,4586	321,8	221,5	217,1	4,37
0,4	4195	492	0,0818	1,4676	302,9	248,0	247,1	0,87
0,5	4186	484	0,0820	1,4698	299,0	254,4	254,3	0,04
0,6	4202	480	0,0817	1,4659	308,1	241,8	239,8	1,97
0,7	4245	478	0,0808	1,4559	332,9	210,8	204,7	6,11
0,8	4324	481	0,0794	1,4386	384,0	161,2	149,6	11,58
0,9	4465	491	0,0769	1,4111	500,5	91,7	76,1	15,52

TABLA 5.5

Benceno(1) + n-Hexano(2)

t = 60°C

$s_1/s_2 = 0,885$

$x_1$	T* °K	p* J.cc <sup>-1</sup>	$\tilde{T}$	$\tilde{v}$	$x_{12}$ J.cc <sup>-1</sup>	G <sup>E</sup> <sub>exp.</sub>	G <sup>E</sup> <sub>cal.</sub>	$\Delta$
0,1	4220	384	0,0789	1,4339	497,8	101,6	83,6	18,02
0,2	4090	384	0,0815	1,4635	384,0	186,6	171,8	14,81
0,3	4017	389	0,0829	1,4822	333,7	255,5	246,5	9,05
0,4	3984	399	0,0836	1,4913	305,8	301,3	297,7	3,60
0,5	3982	413	0,0837	1,4918	291,8	322,3	322,2	0,07
0,6	4005	431	0,0832	1,4853	290,7	320,4	320,7	-0,30
0,7	4058	453	0,0821	1,4715	304,1	293,8	290,5	3,28
0,8	4159	482	0,0801	1,4471	337,2	232,7	223,0	9,71
0,9	4362	526	0,0764	1,4062	405,8	127,9	113,0	14,96

TABLA 5.6

Tolueno(1) + n-Heptano(2)

t = 75°C

$s_1/s_2 = 0,905$

$x_1$	T* °K	p* J.cc <sup>-1</sup>	$\tilde{T}$	$\tilde{v}$	$x_{12}$ J.cc <sup>-1</sup>	G <sup>E</sup> <sub>exp.</sub>	G <sup>E</sup> <sub>cal.</sub>	$\Delta$
0,1	4522	398	0,0770	1,4125	374,6	74,0	60,8	13,22
0,2	4409	396	0,0790	1,4342	299,8	140,1	128,1	12,06
0,3	4357	400	0,0799	1,4450	260,5	187,7	179,8	7,94
0,4	4344	408	0,0801	1,4477	236,8	214,0	210,7	3,30
0,5	4360	419	0,0798	1,4443	223,8	221,4	221,4	0,04
0,6	4398	433	0,0792	1,4364	221,1	214,0	214,6	-0,62
0,7	4455	449	0,0781	1,4250	231,5	194,4	191,9	2,45
0,8	4539	470	0,0767	1,4095	263,4	160,6	152,4	8,13
0,9	4687	498	0,0743	1,3850	347,2	102,7	87,6	15,15

TABLA 5.7

Tolueno(1) + Ciclohexano(2)

t = 75°C

$s_1/s_2 = 1,000$

$x_1$	$T^*$ °K	$p^*$ J.cc <sup>-1</sup>	T	$\tilde{\nu}$	$x_{12}$ J.cc <sup>-1</sup>	$G_{exp}^E$	$G_{cal}^E$	$\Delta$
						J.mol <sup>-1</sup>		
0,1	4543	490	0,0766	1,4089	402,0	79,2	67,0	12,21
0,2	4425	478	0,0787	1,4310	324,9	145,0	135,1	9,96
0,3	4376	473	0,0796	1,4409	287,3	187,8	182,1	5,68
0,4	4371	473	0,0797	1,4420	266,6	207,0	205,1	1,89
0,5	4394	477	0,0792	1,4372	258,2	207,7	207,6	0,08
0,6	4436	482	0,0785	1,4287	262,9	196,3	195,1	1,17
0,7	4492	489	0,0775	1,4181	286,3	177,1	171,6	5,52
0,8	4568	498	0,0762	1,4044	343,0	148,2	135,3	12,84
0,9	4702	513	0,0740	1,3826	481,4	97,7	78,3	19,43

TABLA 5.8

m-Xileno(1) + Ciclohexano(2)

t = 75°C

$s_1/s_2 = 0,948$

$x_1$	$T^*$ °K	$p^*$ J.cc <sup>-1</sup>	$\tilde{T}$	$\tilde{v}$	$X_{12}$ J.cc <sup>-1</sup>	$G_{exp}^E$	$G_{cal}^E$	$\Delta$
						J.mol <sup>-1</sup>		
0,1	4596	489	0,0758	1,3997	325,2	72,2	64,5	7,68
0,2	4526	476	0,0769	1,4118	261,7	127,2	122,9	4,24
0,3	4509	469	0,0772	1,4149	237,1	165,6	164,7	-0,93
0,4	4521	465	0,0770	1,4128	229,2	189,4	190,1	-0,71
0,5	4554	464	0,0764	1,4068	232,6	199,4	199,4	0,03
0,6	4611	465	0,0755	1,3972	246,0	194,8	192,0	2,62
0,7	4701	469	0,0741	1,3828	270,8	173,0	163,9	9,07
0,8	4825	477	0,0721	1,3647	312,2	131,7	120,4	11,25
0,9	5026	492	0,0693	1,3392	400,8	71,4	59,1	12,29

TABLA 5.9

o-Xileno(1) + Tolueno(2)

t = 75°C

$s_1/s_2 = 0,953$

$x_1$	$T^*$ °K	$p^*$ J.cc <sup>-1</sup>	$\tilde{T}$	$\tilde{v}$	$X_{12}$ J.cc <sup>-1</sup>	$G_{\text{exp.}}^E$	$G_{\text{cal.}}^E$	$\Delta$
						J.mol <sup>-1</sup>		
0,1	5106	548	0,0682	1,3301	59,1	8,9	8,1	0,79
0,2	5109	539	0,0681	1,3297	52,8	15,3	14,9	0,40
0,3	5125	531	0,0679	1,3279	49,8	19,7	19,7	0,07
0,4	5148	525	0,0676	1,3254	49,5	22,4	22,5	-0,10
0,5	5179	519	0,0672	1,3221	50,1	23,2	23,2	0,01
0,6	5219	514	0,0667	1,3180	51,4	22,2	21,9	0,27
0,7	5269	510	0,0661	1,3129	53,0	19,1	18,5	0,60
0,8	5327	508	0,0654	1,3072	54,1	14,1	13,6	0,58
0,9	5398	506	0,0645	1,3006	54,7	7,5	7,1	0,36

TABLA 5.10

n-Heptano(1) + Ciclohexano(2)

t = 60°C

$s_1/s_2 = 0,904$

$x_1$	$T^*$ °K	$p^*$ J.cc <sup>-1</sup>	$\tilde{T}$	$\tilde{v}$	$X_{12}$ J.cc <sup>-1</sup>	$G_{\text{exp.}}^E$	$G_{\text{cal.}}^E$	$\Delta$
						J.mol <sup>-1</sup>		
0,1	4713	507	0,0707	1,3516	85,0	10,3	8,2	2,07
0,2	4658	489	0,0715	1,3590	74,9	18,1	16,3	1,81
0,3	4725	475	0,0705	1,3500	67,7	22,2	14,1	8,17
0,4	4621	463	0,0721	1,3643	64,4	24,3	23,9	0,33
0,5	4618	452	0,0721	1,3646	63,1	24,2	24,2	0,04
0,6	4633	444	0,0729	1,3626	59,9	26,6	21,3	-0,66
0,7	4672	439	0,0713	1,3570	50,9	13,4	15,5	-2,06
0,8	4722	435	0,0706	1,3504	33,6	5,6	9,5	-3,95
0,9	4776	431	0,0698	1,3440	26,9	1,9	4,2	-2,32



250

200

 $G_F / (J \cdot mol^{-1})$ 

150

100

300

 $G_F / (J \cdot mol^{-1})$ 

200

100

50

CICLOHEXANO (1) + BENCENO (2), 70 °C

○ TOLUENO (1) + CICLOHEXANO (2), 75 °C

● BENCENO (1) + n-HEXANO (2), 60 °C

0

0,2

0,4

0,6

0,8

1

0

0,2

0,4

0,6

0,8

1

 $x_1$  $x_1$ 

FIG. 5.2

200

200

$G^E/(J \cdot mol^{-1})$

$G^E/(J \cdot mol^{-1})$

50

50

TOLUENO (1) + n-HEPTANO (2), 75 °C

m-XILENO (1) + CICLOHEXANO (2), 75 °C

0

0,2

0,4

0,6

0,8

1

$x_1$

0

0,2

0,4

0,6

0,8

1

$x_1$

FIG. 5.3

25

25

20

20

 $G^E/(J \cdot mol^{-1})$  $G^E/(J \cdot mol^{-1})$ 

15

15

10

10

5

5

o-XILENO (1) + TOLUENO (2) , 75 °C

n-HEPTANO (1) + CICLOHEXANO (2)  
60 °C

0

1

0

0,2

0,4

0,6

1

 $x_1$  $x_1$ 

FIG. 5.4

## RESUMEN Y CONCLUSIONES

- 1.- Se ha puesto a punto una técnica experimental para medidas de presiones de vapor en sistemas binarios, por el método dinámico.
- 2.- Se ha calibrado el termopar para el control y medida de la temperatura comprobándose que el margen de error cae dentro del dado por la escala internacional.
- 3.- Se ha comprobado el correcto funcionamiento de la técnica experimental midiendo las presiones de vapor del sistema ciclohexano(1) + benceno(2) a 70°C, calculando posteriormente la función de Gibbs de exceso,  $G^E$ . Los resultados obtenidos concuerdan perfectamente con los de Scatchard<sup>(40)</sup> y Cheda<sup>(35)</sup> para este mismo sistema e igual temperatura.
- 4.- Se han medido las presiones de vapor de los sistemas:  
  
Benceno(1) + n-Hexano(2) a 60°C  
Tolueno(1) + n-Heptano(2) a 75°C  
Tolueno(1) + Ciclohexano(2) a 75°C  
m-Xileno(1) + Ciclohexano(2) a 75°C  
o-Xileno(1) + Tolueno(2) a 75°C  
n-Heptano(1) + Ciclohexano(2) a 60°C
- 5.- Se ha medido, a 25°C, por la técnica picnométrica el volumen de exceso del sistema n-Heptano(1) + Ciclohexano(2).

- 6.- A partir de los valores obtenidos de presiones de vapor en los sistemas anteriores, se ha calculado la función de Gibbs de exceso,  $G^E$  y, mediante un ajuste por mínimos cuadrados se ha obtenido una expresión analítica de  $G^E$  en función de las fracciones molares para cada sistema.
- 7.- Se ha comprobado la consistencia termodinámica de los resultados obtenidos por el método gráfico y el método de Barker.
- 8.- Se ha aplicado la teoría de Flory a las medidas experimentales de  $G^E$  comparando los resultados teóricos con los experimentales.

El parámetro  $X_{12}$  que aparece en la teoría se puede calcular a partir de medidas de calor de mezcla o de volumen de exceso. Debido a que las temperaturas a las que se han efectuado las medidas de  $G^E$  no existen datos bibliográficos de dichas magnitudes, ha sido necesario calcular el  $X_{12}$  y  $v$  por un método iterativo. Los resultados así obtenidos no concuerdan con los que cabría esperar a partir de  $H^E$  o  $v^E$ .

- 9.- Se concluye la falta de rigor de la teoría, que solo puede considerarse como una buena aproximación a la estructura del estado líquido.

# BIBLIOGRAFIA

- (1) BROWN, I.; *Aust. J. Sci. Res.*, A5, 530 (1952)
- (2) "Handbook of Chemistry and Physics". 45<sup>th</sup> Ed. The Chemical Rubber Co., Cheveland, Ohio (1964)
- (3) International Critical Tables. 1<sup>st</sup> Ed. McGraw-Hill Book Co., New York, London (1928)
- (4) FORTZZIATI, A.F., NORRIS, W.R. y ROSSINI, O.; *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, 43, 555 (1949).
- (5) SCATCHARD, G., WOOD, S.E. y MOCHEL, J.M.; *J. Am. Chem. Soc.*, 61, 3206 (1939)
- (6) Dato del constructor: METTLER
- (7) Dato de la casa proveedora: PIREX-SOVIREL
- (8) BROWN, I. y SMITH, F.; *Aust. J. Chem.*, 8, 62 (1955)
- (9) WOOD, S.E. y MASLAND, C.M.; *J. Chem. Phys.*, 32, 1385 (1960)
- (10) ROSSINI, D. et al.; "Selected values of properties of hydrocarbons". *Circ. U. S. Natl. Bur. Stand.* (Dep. Comm.) C461 (1947)
- (11) BROWN, I. y EWALD, A.H.; *Aust. J. Sci. Res.*, A3, 306, (1950)

- (12) KURMANADHARAO, K.V., KRISHNAMURTY, V.V.G. y VENKATARAO, C.; *Rec. Trav. Chim.*, 76, 769 (1957)
- (13) BARKER, J.A., BROWN, I. y SMITH, F.; *Dis. Faraday Soc.*, 15, 142 (1953)
- (14) DREISBACH, R.R. y MARTIN, R.A.; *Ind. Eng. Chem.*, 41, 2875 (1949)
- (15) FORTZZIATI, A.F. y ROSSINI, F.D.; *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, u3, 473 (1949)
- (16) KYLE, B.G. y REED, T.M.; *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 6170 (1958)
- (17) FORTZZIATI, A.F.; *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, 44, 373 (1950)
- (18) WHITMORE, F.C. y FLEMING, G.H.; *J. Am. Chem. Soc.*, 55, 3803 (1933)
- (19) GARRUTHERS, J.C.; *Trans. Faraday Soc.*, 34, 646 (1938)
- (20) BROWN, I. y EWALD, A.H.; *Aust. J. Sci. Res.*, A4, 198 (1951)
- (21) HARKINS, W.D. et.al.; *J. Chem. Phys.*, 13, 534 (1945)
- (22) PERKIN, W.H.; *J. Chem. Soc.*, 69, 1025 (1896)
- (23) HAMMOND, P.D. y McARDLE, E.H.; *Ind. Eng. Chem.*, 35, 809 (1943)
- (24) HEERTJES, P.M.; *Chem. Proc. Eng.*, 41, 385 (1960)

- (25) EGLOFF, G. "Physical constants of hidrocarbons". Reinhold Publishing Co., New York, U.S.A. (1946)
- (26) CHU, J.C. et al.; *Ind. Eng. Chem.*, 46, 754 (1954)
- (27) WOOD, S.E. y AUSTIN, A.E.; *J. Am. Chem. Soc.*, 67, 480 (1945)
- (28) WOOD, S.E. y GRAY, J.A.; *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 3729 (1952)
- (29) ORWOLL, R.A. y FLORY, P.J.; *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 6814 (1967)
- (30) YOUNG, S.; por Timmermas, J. "Physico-chemical Constants of Pure Organic Compounds", 1. Elsevier Publishing Co., New York (1950)
- (31) HUGGET y McGLASHAN, M.L.; "Tables of Virial Coefficients of gases" por Dymond, J.H. y Smith, E.B. Clarendon Press., Oxford (1969)
- (32) ANDON, R.J.L. et al.; *Trans. Faraday Soc.*, 53, 1074 (1957)
- (33) COX, J.D. y ANDON, R.J.L.; *Trans. Faraday Soc.*, 54, 1622 (1958)
- (34) SCOTT, D.W. et al.; *J. Phys. Chem.*, 66, 911 (1962)
- (35) RODRIGUEZ CHEDA, D.; Tesis Doctoral. Universidad de Madrid (1969)
- (36) DIAZ PEÑA, M., SOTOMAYOR, C.P. y R.RENUNCIO, J.A.;



*Anales Real Soc. Españ. Fis. Quím.*, 69, 275  
(1973)

(37) GUGGENHEIM, E.A. "Termodinámica". Ed. Tecnos, S.A. Madrid (1970)

(38) REDLICH, O. y KISTIR, A.T.; *Ind. Eng. Chem.*, 40, 345  
(1948)

(39) BARKER, J.A.; *Aust. J. Chem.*, 6, 207 (1953)

(40) SCATCHARD, G., WOOD, S.E. y MOCHEL, J.M.; *J. Phys. Chem.*,  
43, 119 (1939)

(41) HILDEBRAND, J.H. y SCOTT, R.L.; "Regular Solutions".  
Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey  
(1962)

(42) GUGGENHEIM, E.A.; "Mixtures". Oxford Press. (1952)

(43) PRIGOGINE, I.; "The Molecular Theory of Solutions"  
North Holland, Amsterdam (1957)

(44) EYRING, H. y JHON, M.S.; "Significant Liquid Structures"  
Wiley New York (1969)

(45) FLORY, P.J., ORWOLL, R.A. y VRIJ, A.; *J. Am. Chem. Soc.*,  
86, 3507 (1964)

(46) FLORY, P.J., ORWOLL, R.A. y VRIJ, A.; *J. Am. Chem. Soc.*,  
86, 3515 (1964)

(47) FLORY, P.J. y ABE, A.; *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 3563  
(1964)

- (48) FLORY, P.J.; *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 1833 (1965)
- (49) ABE, A. y FLORY, P.J.; *J. Am. Chem.*, 87, 1838 (1965)
- (50) FLORY, P.J.; *Dis. Faraday Soc.*, 49, 7 (1970)
- (51) TONKS, L.; *Phys. Rev.*, 50, 955 (1936)
- (52) EYRING, H. y HIRSCHFELDER, J.O.; *J. Phys. Chem.*, 41, 249 (1937)
- (53) PRIGOGINE, I., TRAPPENIERS, N. y MATHOT, V.; *Dis. Faraday Soc.*, 15, 93 (1953); *J. Chem. Phys.*, 21, 559 (1953)
- (54) HILDEBRAND, J.H. y SCOTT, R.L.; "Solubility of non-electrolytes". 3<sup>th</sup> ed. Reinhold. New York (1950)
- (55) FRANK, H.S.; *J. Chem. Phys.*, 13, 495 (1945)
- (56) BOUBLIK, T. y BENSON, G.B.; *Canadian J. Chem.*, 47, 539 (1969)
- (57) DIAZ PEÑA, M. y CAVERO, B.; *Anales Real Soc. Españ. Fis. Quím.*, 60(B), 357 (1964)
- (58) DIAZ PEÑA, M. y McGLASHAN, M.L.; *Trans. Faraday Soc.*, 57, 1511 (1961)
- (59) STAVELEY, L.A.K., TUMAN, W.I. y HART, K.R.; *Trans. Faraday Soc.*, 51, 1323 (1955)
- (60) BRUNEL, CRENSHAW y TOBIN; *J. Am. Chem. Soc.*, 43, 561 (1921)

- (61) BOELHOUWER, J.W.M.; *Physica*, 26, 1021 (1960)
- (62) EDULJEE, H.E., NEWITT, D.M. y WEALE, K.E.; *J. Chem. Soc.*, 4, 3086 (1951)
- (63) FRYER, E.B., HUBBARD, J.C. y ANDREWS, D.H.; *J. Am. Chem. Soc.*, 51, 759 (1929)
- (64) TYRER, D.; *J. Chem. Soc.*, 105, 2534 (1914)